



Dégradation mécanique de solutions de polymères et ses impacts en récupération assistée d'hydrocarbures

Adeline Dupas

► To cite this version:

Adeline Dupas. Dégradation mécanique de solutions de polymères et ses impacts en récupération assistée d'hydrocarbures. Autre. Université de Bretagne occidentale - Brest, 2012. Français. NNT : 2012BRES0037 . tel-00830622

HAL Id: tel-00830622

<https://theses.hal.science/tel-00830622>

Submitted on 5 Jun 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE / UNIVERSITÉ DE BRETAGNE OCCIDENTALE

sous le sceau de l'Université européenne de Bretagne

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BRETAGNE OCCIDENTALE

Mention: "Sciences de l'Ingénieur"

Spécialité: "Sciences et Génie des Matériaux"

École Doctorale SICMA 0373

présentée par

Adeline Dupas

Préparée à IFP Energies nouvelles et au
Laboratoire d'Ingénierie des MATériaux de
Bretagne EA 4250

Dégradation mécanique de solutions de polymères et ses impacts en récupération assistée d'hydrocarbures

Thèse soutenue le 12 Décembre 2012

devant le jury composé de :

Lionel CHOPLIN

Professeur des Universités, ENSIC Nancy / *Rapporteur*

Dominique HOURDET

Professeur des Universités, ESPCI, Paris / *Rapporteur*

Michel MOAN

Professeur des Universités, LIMATb, Brest / *Examineur*

Ahmed ALLAL

Professeur des Universités, IPREM-EPCP / *Examineur*

Edith PEUVREL - DISDIER

Chargée de recherche CNRS, CEMEF, Sophia Antipolis /
Examineur

Jean-François ARGILLIER

Expert scientifique, IFPEN, Rueil Malmaison / *Examineur*

Thierry AUBRY

Professeur des Universités, LIMATb, Brest / *Directeur de thèse*

Isabelle HENAUT

Ingénieur de recherche, IFPEN, Rueil Malmaison / *Promoteur IFPEN*

Résumé étendu

Le *polymer flooding* est une des techniques de récupération assistée des hydrocarbures (RAH) ; elle consiste à injecter une solution de polymères de forte masse moléculaire afin de déplacer plus efficacement le pétrole emprisonné dans la roche. Cependant, une limite importante de cette technique est la possible dégradation mécanique des polymères au cours de l'injection et dans le réservoir, due à une scission des chaînes macromoléculaires induite par l'écoulement.

Ce travail de thèse a pour objectif de mieux comprendre les mécanismes et scénarios de scission, mais aussi leur impact sur le procédé de *polymer flooding*. Nous nous sommes intéressés au seuil de dégradation mécanique de solutions de poly(oxyde d'éthylène) et de polyacrylamide partiellement hydrolysé, pour différents régimes de concentration (solutions diluées et semi-diluées) en régime laminaire et inertiel, et pour des solvants de différentes qualités. L'étude de la dégradation mécanique des solutions et de leur impact sur les propriétés rhéologiques a été menée à l'aide de différents dispositifs de dégradation et de différents rhéomètres, dont un dispositif microfluidique en élongation ; ces techniques de mesure ont été combinées à des mesures de distribution de masses moléculaires par chromatographie d'exclusion stérique couplée à la diffusion de lumière.

L'étude montre en premier lieu qu'une composante élongationnelle est indispensable pour dégrader les chaînes macromoléculaires en solution. Les résultats mettent aussi clairement en évidence que les mécanismes de dégradation sont très différents en régime dilué et semi-dilué. En régime dilué, la dégradation mécanique des solutions de polymères est indépendante du régime d'écoulement et affecte préférentiellement les macromolécules de fortes masses, avec une scission en milieu de chaîne. En revanche, en régime semi-dilué, la dégradation mécanique dépend du régime de l'écoulement : en écoulement laminaire, la dégradation est gouvernée par le réseau d'enchevêtrements et la scission des chaînes est aléatoire, tandis qu'en régime inertiel, les chaînes se dégradent comme en régime dilué, avec le même scénario de scission en milieu de chaîne. Par ailleurs, les résultats montrent que les propriétés rhéologiques en élongation peuvent être très fortement impactées par la dégradation mécanique. Enfin, les résultats de l'étude préliminaire des propriétés d'injectivité dans un milieu poreux d'une solution de polymère semi-diluée faiblement dégradée montrent que la dégradation mécanique améliore l'injectivité du polymère aux abords du puits.

Mots-clés : dégradation mécanique, solutions de polymères diluées et semi-diluées, écoulements inertiel et laminaire, injectivité, récupération assistée des hydrocarbures (RAH).

Extended Summary

Polymer flooding is a technique used in enhanced oil recovery; it consists in injecting high molecular weight polymer solutions in order to improve oil sweep efficiency in the reservoir. However, polymer flooding is challenged by possible mechanical degradation of polymer solutions during injection and in the reservoir, due to the flow induced scission of macromolecules.

This work aims at better understanding the scission mechanisms and scenarios, but also their impact on polymer flooding. We investigated the onset of mechanical degradation of poly(ethylene oxide) and partially hydrolysed polyacrylamide solutions, for different concentration regimes (dilute and semi-dilute regimes), under laminar or inertial conditions, but also under good or bad solvent conditions. The study of mechanical degradation of polymer solutions and their impact on the rheological properties was performed using different degradation devices and different rheometers, including a microfluidic extensional device; these investigation techniques were combined with measurements of the molecular weight distributions using size exclusion chromatography coupled with light scattering experiments.

The study first shows that an extensional component is needed to get a mechanical degradation of polymer chains. The results also clearly show that the degradation mechanisms are very different in dilute and semi-dilute regime. In dilute regime, the mechanical degradation of polymer solutions does not depend on flow regime and mainly affects the macromolecules with high molecular weights, with a mid-chain scission scenario. On the other hand, in semi-dilute regime, mechanical degradation depends on flow regime: in laminar flows, degradation is governed by the entanglement network and chain scission is random, whereas in inertial flows, chain degradation is similar to that observed in dilute regime, with the same mid-chain scission scenario. Besides, the results show that the extensional rheological properties can be very strongly affected by mechanical degradation. At last, the results of a preliminary study of the injectivity of a slightly degraded semi-dilute polymer solution in porous media show that mechanical degradation improves polymer injectivity near the wellbore.

Key words: mechanical degradation, dilute and semi-dilute polymer solutions, inertial and laminar flows, injectivity, Enhanced Oil Recovery (EOR).

Remerciements

Une thèse, c'est beaucoup plus que trois années de recherche pour obtenir un titre de docteur... C'est l'aboutissement de huit années d'études jalonnées de belles rencontres. Je tiens à travers ces quelques lignes à témoigner ma gratitude à toutes les personnes que j'ai rencontrées sur mon chemin et qui m'ont soutenue.

Mes premiers remerciements sont destinés à mon jury pour avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse. Michel Moan, président du jury et professeur émérite à l'Université de Bretagne Occidentale, je tiens à vous remercier pour m'avoir fait partager votre expérience sur ce sujet et vos précieux conseils. Je remercie aussi Dominique Hourdet, professeur à l'ESPCI et Lionel Choplin, professeur à l'ENSIC pour avoir accepté d'être rapporteurs et pour vos commentaires pertinents sur mon manuscrit. Je remercie sincèrement Edith Peuvrel-Disdier, chargée de recherche au CEMEF et Ahmad Allal, professeur à l'Université de Pau et du pays de l'Adour. La discussion qui a suivi mon exposé a été très riche de par vos interventions.

Ces travaux ont été conduits à IFP Energies nouvelles (Rueil Malmaison), au sein de la direction Chimie Physico-Chimie Appliquée. Je tiens à remercier les responsables de cette direction, Jacques Jarrin et Véronique Ruffier Meray, ainsi que le chef du département Physico-Chimie des Fluides Complexes et Matériaux, Benjamin Herzhaft, pour votre accueil au sein de vos équipes.

Une thèse c'est aussi un travail d'équipe et un encadrement. Je tiens à témoigner ma gratitude à Thierry Aubry, mon directeur de thèse et professeur à l'Université de Bretagne Occidentale et Isabelle Hénaut, mon encadrante IFPEN et ingénieur de recherche pour l'intérêt que vous avez porté à ma thèse. Merci pour votre disponibilité (malgré la distance), nos discussions scientifiques, votre soutien, votre confiance... J'ai beaucoup appris à vos côtés et je vous en suis reconnaissante. Je tiens aussi à remercier Jean-François Argillier, expert scientifique et chef de projet EOR pour votre disponibilité, vos conseils et votre optimisme.

Une thèse c'est aussi des collaborations. Je remercie l'équipe de SCC à l'Université de Rouen en particulier Luc Picton, Didier Lecerf et Christophe Rihouey pour votre accueil, la caractérisation de mes solutions de polymère et votre expertise en caractérisation des polymères. Je tiens aussi remercier David Rousseau, ingénieur de recherche IFPEN, pour les essais en milieu poreux et pour avoir partagé vos connaissances en milieux poreux. Merci aussi à René Tabary et à Philippe Poulain, pour votre implication dans la réalisation et l'exploitation de ces essais.

Une thèse c'est aussi intégrer une équipe. Je remercie toute l'équipe du département Physico-Chimie des Fluides Complexes et Matériaux pour vos discussions et les multiples services rendus : Alain, Christophe, Valérie, Anne, Nicolas, Nathalie... Merci en particulier à :

- Sylvie et Brigitte pour votre aide, votre disponibilité et surtout pour votre amitié. Ces quelques mots ne suffisent pas pour exprimer toute ma gratitude,
- Patrick pour m'avoir fait part de tes connaissances en rhéologie et de ton aide,
- Gilbert et Christian, mes fournisseurs officiels de capillaires et de Nespressos,

- Marie-Hélène pour ton soutien, tes conseils notamment lors de mes doutes et ma rédaction,
- Eric pour tes critiques qui cachaient (j'en suis sûre) un grand intérêt pour ma thèse,
- Françoise pour ton amitié et pour toutes ces séances passées à faire de la boxe virtuelle aux côtes de Nathalie et Caroline. Merci les filles, ça m'a aidé à décompresser,
- Anthony et Thomas, mes co-allocataires préférés de bureau, pour tous ces moments passés dans notre bureau et votre soutien. J'espère un jour être à vos côtés dans l'enceinte du boulevard Michelet avec mon maillot jaune et vert et encore partager avec vous des moments mémorables,
- aux post-docs, doctorants et stagiaires que j'ai pu côtoyer : Margaux, Khaola, Mounia, Morgane, Mouhammad, Majdi, Florian, Maria, Marie...

Une thèse c'est aussi avoir des amis pour partager les hauts et les bas. Je tiens à remercier mes amis rencontrés à IFPEN pour leur soutien et leur présence malgré la distance et les décalages horaires qui nous séparent : Céline, Joëlle, Corinne, Siwar, Jorge et Lisbeth. Je vous souhaite le meilleur pour l'accomplissement de vos projets. Merci à mes randonneuses préférées, Bruno, mon dépanneur particulier. Enfin mention spéciale à Christelle, Emilie, Amalène et aux folles BZH pour votre écoute et toutes ces années à vos côtés.

Une pensée particulière à l'association des doctorants d'IFPEN et à son équipe 2010-2011 pour cette aventure associative et les rencontres que j'ai faite durant les voyages d'études. Merci à Katia, Rim, Yoldes, Thu, Anne-Lise, Edwin, Samir, Felipe et tous ceux que j'ai oublié.

Et pour finir je tiens à remercier ma famille en particulier mes parents, ma sœur Louise et son colocataire, Agrippine. Votre affection, votre soutien, votre implication m'ont été indispensables à la réussite de cette aventure.

Table des matières

Nomenclature	1
Introduction.....	3
Partie 1 : Matériaux et méthodes	6
1. Matériaux	6
1.1. Poly(Oxyde d’Ethylène) (POE)	6
1.2. Polyacrylamide partiellement hydrolysé (HPAM)	11
2. Dispositifs expérimentaux de dégradation mécanique.....	13
2.1. Dispositif de dégradation	13
2.2. Rhéomètre à contrainte imposée	16
3. Dispositifs expérimentaux de caractérisation des solutions de polymères	19
3.1. Viscosimètre.....	19
3.2. Rhéomètre rotatif à contrainte imposée	19
3.3. Dispositif microfluidique	20
3.4. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC) couplée à la diffusion de la lumière (MALLS) et à la viscosimétrie différentielle.....	23
Partie 2 : Dégradation mécanique d'une solution diluée de polymères	28
1. Dégradation mécanique d'une solution diluée de polymères : étude bibliographique.....	28
1.1. Description des écoulements élongationnels modèles.....	28
1.2. Dégradation en écoulement stationnaire (QSSF).....	30
1.3. Dégradation en écoulement transitoire (FTF).....	33
1.4. Influence du régime d'écoulement sur la dégradation en écoulement transitoire (FTF) et stationnaire (QSSF).....	35
1.5. Caractérisation expérimentale de la dégradation	37
1.6. Effet de la qualité de solvant.....	41
1.7. Effets de la dégradation sur les propriétés rhéologiques.....	46
2. Dégradation mécanique de solutions diluées de poly(oxyde d'éthylène) : étude expérimentale	49
2.1. Influence de la masse molaire sur la dégradation	49
2.2. Effet de la qualité de solvant.....	53
2.3. Scénario de scission	57
2.4. Conséquences de la dégradation mécanique sur les propriétés rhéologiques	59
3. Dégradation mécanique d'une solution diluée de polyacrylamide partiellement hydrolysé : étude expérimentale	62
3.1. Influence de la masse molaire sur la dégradation	62
3.2. Conséquences de la dégradation mécanique sur les propriétés rhéologiques	63

4. Conclusion	64
Partie 3 : Dégradation mécanique d'une solution semi-diluée de polymère.....	66
1. Dégradation mécanique d'une solution semi-diluée : étude bibliographique	66
1.1. Dégradation en écoulement élongationnel stationnaire (QSSF)	66
1.2. Dégradation en écoulement élongationnel transitoire (FTF)	68
1.3. Effets de la dégradation sur les propriétés rhéologiques.....	69
2. Dégradation mécanique d'une solution semi-diluée de poly(oxyde d'éthylène) : étude expérimentale	74
2.1. Influence de la masse molaire sur la dégradation	74
2.2. Scénario de scission	78
2.3. Conséquences de la dégradation mécanique sur les propriétés rhéologiques	81
3. Dégradation mécanique d'une solution semi-diluée de polyacrylamide partiellement hydrolysé : étude expérimentale	84
3.1. Influence de la masse molaire sur la dégradation	84
3.2. Conséquences de la dégradation mécanique sur les propriétés rhéologiques	87
4. Conclusion	90
Partie 4 : Impact de la dégradation mécanique sur l'écoulement d'une solution de polymères en milieu poreux	91
1. Contexte de l'étude	91
1.1. Influence de la dégradation mécanique sur l'injectivité des solutions de polymères en milieux poreux	91
1.2. Influence de la dégradation mécanique sur la récupération d'hydrocarbures.....	93
2. Démarche expérimentale.....	95
2.1. Solutions étudiées	95
2.2. Montage expérimental.....	95
2.3. Milieu poreux	96
2.4. Protocole d'injection	98
3. Ecoulement d'une solution de polyacrylamide partiellement hydrolysé (HPAM) : résultats expérimentaux	99
3.1. Propriétés rhéologiques hors milieux poreux.....	99
3.2. Injection de HPAM en milieu poreux granulaire.....	100
4. Conclusion	104
Conclusions et perspectives	105
Références.....	107
Communications	113

Nomenclature

Lettres grecques

$\dot{\gamma}_w$: taux de cisaillement à la paroi
 ΔP : pertes de charge
 ΔP_{cis} : pertes de charge en cisaillement
 ΔP_{elong} : pertes de charge en élongation
 ΔP_p : pertes de charge mesurées lors de l'injection de polymère
 ΔP_{fp} : pertes de charge mesurées lors de l'injection du solvant après l'injection de polymère
 ΔP_s : pertes de charge mesurées lors de l'injection initiale du solvant pur
 ϵ : déformation élongationnelle d'Hencky
 ϵ_h : épaisseur de la couche de polymère adsorbée
 $\dot{\epsilon}$: taux d'élongation moyen
 $\dot{\epsilon}_c$: taux d'élongation correspondant à la transition de conformation (*coil-stretch*)
 $\dot{\epsilon}_f$: taux de déformation nécessaire à la scission des chaînes
 η, η_{cis} : viscosité dynamique en cisaillement de la solution de polymère
 η_e : viscosité en élongation
 η_0 : viscosité dynamique en cisaillement du solvant
 η_{sp} : viscosité spécifique
 η_r : viscosité relative
 $[\eta]$: viscosité intrinsèque
 θ : angle d'observation de la lumière diffusée
 θ_c : demi-angle du convergent
 λ : temps de relaxation dominant
 λ_0 : longueur d'onde du faisceau lumineux incident
 μ_r^{app} : viscosité relative apparente
 ρ : masse volumique
 ϕ : porosité

$\tau_{xx}-\tau_{yy}$: première différence des contraintes normales

Γ_{ext} : tenseur des contraintes en élongation

Ω : vitesse angulaire

Lettres latines

a : exposant de la loi de Mark-Houwink-Staudinger-Sakurada
 A_2 : second coefficient du viriel
 b : longueur d'un monomère
 c : concentration
 c^* : concentration critique (transition régime dilué/semi-dilué)
 d_{gr} : diamètre moyen des grains du milieu poreux
 D : diamètre interne du capillaire
 D_{ext} : tenseur des taux de déformation en élongation
 DP : différence de pression
 $\frac{dn}{dc}$: incrément d'indice de réfraction du polymère
 e : épaisseur de l'entrefer
 f : facteur de Friction de Fanning
 F_c : force de tension au centre d'une chaîne étirée
 F_f : force limite de rupture d'une chaîne
 k : exposant de la loi de puissance
 k_f : perméabilité du milieu poreux à un fluide
 k_{f0} : perméabilité initiale du milieu poreux au solvant
 k_{fp} : perméabilité du milieu poreux au solvant après injection du polymère
 k_H : coefficient de Huggins
 K : constante de l'équation de diffusion de la lumière
 K_η : constante de la loi de Mark-Houwink-Staudinger-Sakurada
 IP : correction de pression
 I_p, PDI : indice de polymolécularité

I_{poly} : injectivité du polymère
 M_n : masse molaire moyenne en nombre
 M_w, M : masse molaire moyenne en poids
 N : nombre de monomères (degré de polymérisation)
 N_A : constante d'Avogadro
 n_0 : indice de réfraction du solvant
 $p(q,c)$:facteur de forme
 q : vecteur de diffusion
 Q : débit volumique
 r_p : rayon moyen d'un pore
 R : rayon interne du capillaire
 R_b : rayon du cylindre interne mobile
 R_c : rayon du cylindre externe fixe
 R_g : rayon de giration d'une chaîne
 R_H : rayon hydrodynamique d'une chaîne
 R_k : réduction de la perméabilité
 R_m : réduction de la mobilité
 Re : nombre de Reynolds
 Re_c : nombre de Reynolds critique
 $R_\theta(q, c)$: rapport de Rayleigh
 S : aire de la section du milieu poreux
 Tr : rapport de Trouton
 U : vitesse moyenne de l'écoulement
 U^* : vitesse moyenne de friction
 U_d : vitesse caractéristique du seuil de dégradation
 V_H : volume hydrodynamique d'une chaîne
 V_t : volume total du milieu poreux
 v_i : vitesse interstitielle
 $w(x)$: largeur du système microfluidique, fonction de la position x
 w_0 : largeur à l'entrée de la contraction du dispositif microfluidique
 w_1 : largeur minimale de la contraction du dispositif microfluidique

Abréviations

ADN : acide désoxyribonucléique
 API : *American Petroleum Institute*
 GPC : chromatographie par perméation de gel
 DV : viscosimètre différentiel
 EOR : *enhanced oil recovery* (récupération assistée du pétrole)
 EVROC : *extensional viscosimeter and rheometer on a chip* (puce élongationnelle)
 FTF : *Fast transient flow* (écoulement brusque transitoire)
 HPAM : polyacrylamide partiellement hydrolysé
 MALLS : diffusion de lumière multi-angle
 PAM : polyacrylamide
 PIB : polyisobutylène
 POE : poly(oxyde d'éthylène)
 PS : polystyrène
 QQSF : *Quasi-steady state flow* (écoulement permanent)
 RAH : récupération assistée des hydrocarbures
 RID, DRI : détecteur réfractométrique
 SEC : chromatographie par exclusion stérique
 SPSS : poly(styrène sulfonate de sodium)

Introduction

Au début de l'exploitation d'un gisement pétrolier, les hydrocarbures sont récupérés sous l'effet de la différence de pression entre le réservoir et le fond de puits. Cette technique, appelée récupération primaire, permet de récupérer 5 à 10 % de la quantité d'huile présente dans le réservoir. Avec le temps, la pression chute et devient insuffisante pour récupérer l'huile.

Afin de maintenir la pression du réservoir, la récupération secondaire a été mise en place : il s'agit d'injecter de l'eau dans un puits injecteur afin de pousser le pétrole vers un puits dit producteur [cf. Figure 1].

Figure 1 : Principe de fonctionnement de la récupération secondaire (injection d'eau) (Barreau, 1996).

Au cours de la production, la fraction volumique de l'eau dans le fluide récupéré ne cesse de croître au détriment de celle de l'huile et des phénomènes de digitation sont alors observés ce qui réduit les performances de cette technologie. Avec l'injection d'eau, le taux de récupération est néanmoins d'environ 30 % de l'huile contenue dans le réservoir (Thomas, 2008).

Les récupérations primaire et secondaire d'hydrocarbures ne permettent de produire qu'une partie du pétrole en place (Marle, 1991). Pour améliorer les capacités de production, les compagnies pétrolières développent de nouvelles techniques, regroupées sous le terme de récupération tertiaire ou récupération assistée des hydrocarbures (RAH). Parmi elles, l'injection de solutions de polymères (communément appelée *polymer flooding*) est employée dans l'objectif de viscosifier l'eau et donc réduire la différence de viscosité entre la solution et l'huile. Ceci permet alors de diminuer le rapport de mobilité, les digitations visqueuses (observées avec l'injection d'eau) et d'améliorer l'efficacité de balayage [cf. Figure 2]. L'efficacité de cette méthode est ainsi liée aux propriétés rhéologiques des solutions de polymères employées (Sorbie, 1991).

Figure 2 : Efficacité comparée du balayage avec injection d'eau ou de polymère (Communication E&P Total, 2009).

Les solutions utilisées sont préparées principalement à partir de polymères synthétiques, tels que les polyacrylamides et beaucoup plus rarement à partir de polymères naturels (le xanthane, les guar, l'hydroxyethylcellulose (HEC)) (Needham et Doe, 1987). En récupération assistée des hydrocarbures, ces différents polymères sont utilisés à des concentrations comprises entre 200 et 2000 ppm (Thomas, 2008), concentrations pouvant, selon les conditions (salinité, masse molaire, température etc.), correspondre aussi bien à un régime dilué qu'à un régime semi-dilué. Dans ces conditions, il est alors possible d'obtenir une augmentation potentielle des taux de récupération de 5 à 15 % (Communication E&P Total, 2009). Néanmoins, ces systèmes sont très sensibles à la dégradation chimique, thermique et mécanique des polymères lors de la phase d'injection dans le puits et lors de l'écoulement dans le réservoir.

La thèse entreprise a ainsi pour but d'étudier en premier lieu la dégradation mécanique des solutions de polymères dans des applications de récupération tertiaire. Les solutions de polymères sont, en effet, soumises à de forts taux de déformation en tête de buse d'injection, à l'interface avec le milieu poreux et dans la zone d'entrée du puits. Elles sont ainsi soumises à des écoulements en cisaillement ou en élongation, laminaires ou turbulents. Ces solutions vont également subir des écoulements élongationnels marqués lors de leur passage en milieu poreux. De telles sollicitations mécaniques sont connues pour entraîner une dégradation des chaînes macromoléculaires se manifestant par une forte baisse de la viscosité (Ghoniem *et al.*, 1981), conduisant à une diminution de l'efficacité du procédé de récupération. Afin de résoudre ou tout au moins d'anticiper ce problème, il s'avère important de mieux comprendre et prédire la dégradation mécanique des polymères en solution.

Si la dégradation mécanique de solutions macromoléculaires a fait l'objet de très nombreux travaux dans les années 1980-1990, à notre connaissance, aucune étude publiée ne concerne la dégradation d'un même polymère pour différents types et régimes d'écoulement, dans différents régimes de concentration, et dans des solvants de différentes qualités. C'est l'originalité principale de ce travail de thèse que d'étudier la dégradation mécanique de solutions d'un polymère, un poly(oxyde d'éthylène) d'une part et un polyacrylamide hydrolysé d'autre part, en régime dilué et semi-dilué, en régime laminaire et inertiel, en bon et mauvais solvants. Dans toute cette thèse, il convient de souligner que l'attention a été portée sur la détermination expérimentale des valeurs minimales des grandeurs caractéristiques des sollicitations mécaniques nécessaires à la dégradation des chaînes macromoléculaires. C'est donc le seuil de dégradation mécanique qui nous a intéressé dans ce travail. L'impact de cette dégradation mécanique sur les propriétés rhéologiques en cisaillement et en élongation ainsi que sur le comportement en milieu poreux des solutions de polymère est l'autre objectif majeur de cette thèse.

Ce manuscrit est organisé en quatre parties. La première partie intitulée « Matériaux et Méthodes » présente les formulations des solutions de polymères retenues pour cette étude et les outils expérimentaux permettant la caractérisation de la dégradation mécanique *via* la mesure des propriétés rhéologiques et de la distribution des masses molaires des solutions.

La deuxième partie est consacrée à la dégradation mécanique de solutions diluées de polymères en écoulement élongationnel. S'ensuit la troisième partie dédiée à la dégradation mécanique des solutions semi-diluées de polymères. Les deuxième et troisième chapitres présentent non seulement les résultats expérimentaux que nous avons obtenus et leur discussion, mais aussi une revue bibliographique des principaux résultats de la littérature relatifs à la dégradation mécanique en écoulement élongationnel (stationnaire et transitoire), de solutions de polymères diluées et semi-diluées respectivement.

Enfin nous aborderons, dans la quatrième partie, l'impact de la dégradation mécanique d'une solution semi-diluée de polymères étudiée dans la troisième partie sur son comportement en milieu poreux en discutant de la réduction de la perméabilité et de l'injectivité. Cette partie présente un grand intérêt en vue des applications sur le terrain.

Caractérisation des solutions de POE

La dégradation mécanique des solutions de poly(oxyde d'éthylène) est étudiée en régime dilué et semi-dilué. Rappelons qu'en régime dilué, c'est-à-dire à de très faibles concentrations, les chaînes macromoléculaires peuvent être considérées comme isolées. En augmentant la concentration en polymère, les chaînes commencent à s'interpénétrer et forment un réseau d'enchevêtrements, dont la densité croît avec la concentration en polymère, comme schématisé sur la Figure 4.

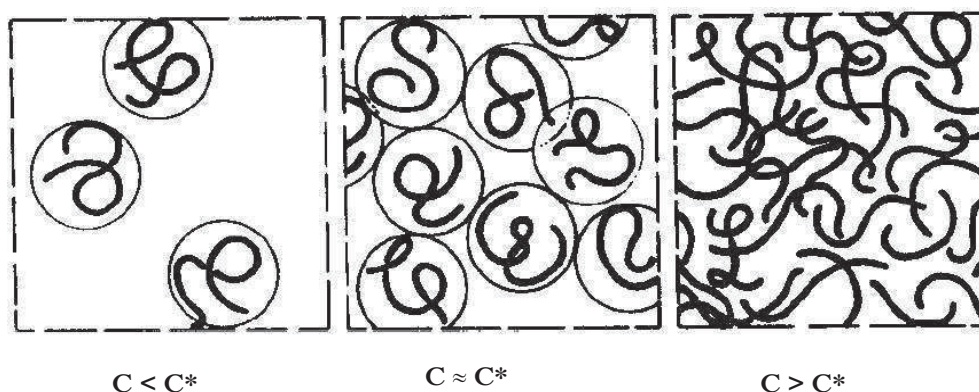


Figure 4: Représentation schématique des régimes de concentration d'une solution de polymère (Gennes (de), 1979).

La concentration critique c^* séparant le régime dilué du régime semi-dilué, ainsi que la viscosité intrinsèque $[\eta]$ et le coefficient de Huggins k_H ont été déterminés expérimentalement à partir de la relation de Huggins (1942), pour chaque polymère :

$$\frac{\eta_r - 1}{c} = [\eta] + k_H [\eta]^2 c \quad \text{Équation 1}$$

avec $\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}$

η_r : viscosité relative

η : viscosité de la solution,

η_0 : viscosité du solvant.

Les viscosités ont été mesurées à 20°C à l'aide du viscosimètre Contraves LS30 présenté dans ce mémoire. L'ordonnée à l'origine et la pente de la droite $\frac{\eta_r - 1}{c}$ en fonction de c donnent accès respectivement à la viscosité intrinsèque et au coefficient de Huggins. La concentration critique c^* correspond à la concentration à partir de laquelle la relation d'Huggins n'est plus valide, en raison d'interactions multiples entre chaînes.

A titre d'illustration, la courbe $\frac{\eta_r - 1}{c}$ en fonction de c obtenue avec le poly(oxyde d'éthylène) de masse molaire égale à $4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ a été tracée [cf. Figure 5].

Figure 5 : Détermination de la concentration c^* , de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ et du coefficient de Huggins k_H pour une solution aqueuse de POE 4MDa à $T = 20^\circ\text{C}$.

Cette démarche a été effectuée pour chacun des polymères, les résultats sont récapitulés dans le tableau ci-dessous :

Polymère	M_w (10^6 g.mol^{-1})	c^* (g.L^{-1})	$[\eta]$ (L.g^{-1})	k_H
POE $1 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$	1	2,30	0,70	0,21
POE $2 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$	2	1,80	1,10	0,33
POE $4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$	4	1,00	1,90	0,28
POE $7 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$	7	0,80	2,30	0,38
POE $8 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$	8	0,48	3,50	0,33

Tableau 1: Caractéristiques des solutions aqueuses de POE étudiées.

Les valeurs de k_H présentées dans le tableau ci-dessus montrent que l'eau est un bon solvant pour le POE, ce qui est en accord avec la littérature (Woodley *et al.*, 1992). En effet, k_H est d'autant plus faible que les interactions polymère/solvant sont importantes ou, en d'autres termes, que le milieu constitue un bon solvant pour le polymère considéré : k_H est alors compris entre 0,3 et 0,4 (Lovell, 1990, Muthukumar et Freed, 1977). A l'inverse, dans le cas d'un mauvais solvant, k_H peut être supérieur à 1, les interactions polymère/polymère étant alors prépondérantes (Covis, 2011).

Ces résultats sont confirmés par l'étude de la viscosité intrinsèque, à partir de la relation expérimentale de Mark - Houwink - Staudinger - Sakurada (Zeng *et al.*, 2006) :

$$[\eta] = K_{\eta} M_w^a \quad \text{Équation 2}$$

où K_{η} et a sont des constantes relatives à un couple solvant / polymère donné, à une température donnée.

L'exposant a , généralement compris entre 0,5 et 0,8, dépend de la conformation de la chaîne dans le solvant et donc de la qualité du solvant vis-à-vis du polymère : $a = 0,5$ en solvant θ pour des pelotes statistiques à l'état non perturbé.

L'exposant a et la constante K_{η} ont été déterminés pour les POE utilisés par régression linéaire, comme le montre la Figure 6.

Figure 6 : Détermination des paramètres a et K_{η} de la relation de Mark - Houwink - Staudinger - Sakurada pour les solutions aqueuses de POE utilisées.

Les résultats de la Figure 6 montrent que les POE utilisés obéissent à la loi de Mark - Houwink - Staudinger - Sakurada (MHSS) :

$$[\eta] = 3,89 \times 10^{-5} M_w^{0,71} \quad \text{Équation 3}$$

L'exposant $a = 0,71$ est en bon accord avec la valeur inscrite dans le Handbook : $a = 0,67$ (Brandrup et McDowell, 1975). Ces résultats confirment que l'eau est un bon solvant pour le poly(oxyde d'éthylène).

Dans le cas du mélange Glycérine/Eau (40/60) utilisé dans l'étude, la viscosité intrinsèque et le coefficient d'Huggins ont été déterminés expérimentalement pour chaque POE par la relation d'Huggins [cf. Tableau 2]. Il a été ainsi mis en évidence que les POE utilisés obéissent à la loi de Mark - Houwink- Staudinger - Sakurada (MHSS) :

$$[\eta] = 8,13 \times 10^{-4} M_w^{0,48} \quad \text{Équation 4}$$

L'exposant $a = 0,48$, proche de la valeur théorique 0,5 et le coefficient d'Huggins proche de 1, montrent que le mélange glycérine / eau est un mauvais solvant pour le POE.

Polymère	$[\eta]/(\text{L.g}^{-1})$	k_H
POE $1 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$	1,20	0,86
POE $2 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$	1,10	0,69
POE $4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$	0,90	0,94
POE $7 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$	1,50	0,89

Tableau 2: Caractéristiques des solutions de POE étudiées dans un mélange glycérine/eau 40/60.

Nous disposons ainsi de deux solvants de qualité différente pour l'étude des effets de dégradation mécanique.

En conclusion, dans ce travail de thèse, les solutions de poly(oxyde d'éthylène) suivantes ont été préparées et étudiées :

Solutions	Diluées	Semi-diluées
Concentration	$c = 0,50 \text{ g.L}^{-1}$ $c = 0,60 \text{ g.L}^{-1}$ $c = 0,75 \text{ g.L}^{-1}$	$c = 4 \text{ g.L}^{-1}$ $c = 3 \text{ g.L}^{-1}$ $c = 2 \text{ g.L}^{-1}$
Polymère étudié	POE à 1, 2, 4, $7 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$	POE à 1, 2, 4, 7 et $8 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$
Solvant	Eau distillée pour toutes les concentrations Mélange Glycérine/Eau : - 20/80, 40/60 pour $c = 0,60 \text{ g.L}^{-1}$ - 60 / 40 pour $c = 0,75 \text{ g.L}^{-1}$	Eau distillée

Tableau 3 : Solutions de POE préparées pour l'étude.

1.2. Polyacrylamide partiellement hydrolysé (HPAM)

Le polyacrylamide partiellement hydrolysé, HPAM, est, parmi les polymères synthétiques, le plus utilisé dans le domaine pétrolier comme agent viscosifiant (Gogarty, 1967, Pye, 1964). C'est un polymère linéaire anionique de masse molaire élevée, dont certaines fonctions amide ont été hydrolysées, la description détaillée de la structure de ces polymères est donnée à la Figure 7.

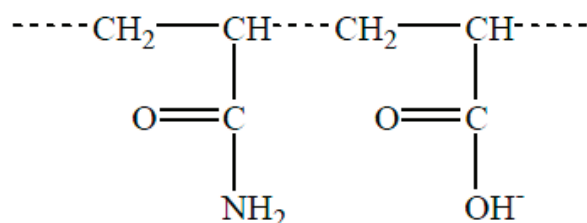


Figure 7 : Structure chimique du polyacrylamide partiellement hydrolysé (HPAM).

Le pourcentage d'acide acrylique permet de calculer le degré d'hydrolyse. Lors de la synthèse de ce polymère, il est important d'optimiser ce degré d'hydrolyse : si le degré d'hydrolyse est trop faible, le polymère n'est pas soluble dans l'eau ; s'il est trop élevé, le polymère est trop sensible à la salinité. Pour ces raisons, le degré d'hydrolyse d'un polyacrylamide hydrolysé est compris entre 30 et 35 %. De plus, il est à noter que, lors de l'injection dans le réservoir et notamment à haute température, l'hydrolyse de l'amide continue, ce qui peut modifier les propriétés physico-chimiques du polymère.

De par sa structure chimique, le HPAM est un polyélectrolyte et peut donc interagir avec les ions présents en solution. Selon la force ionique du milieu, la conformation des chaînes peut être compacte (effets d'écrantage électrostatique à force ionique élevée) ou étirée (à faible force ionique) [cf. Figure 8].



Figure 8 : Effet de la force ionique sur la conformation des chaînes du HPAM (Sorbie, 1991).

Un des inconvénients des polyacrylamides partiellement hydrolysés est leur dégradabilité dans certaines conditions (température, sollicitation mécanique). Ils sont notamment très sensibles à la dégradation mécanique, d'où leur intérêt dans la présente étude. Malgré ces inconvénients, ces polymères restent les plus utilisés en raison de leur faible coût et de leur résistance à la dégradation bactérienne.

Un des fournisseurs de polyacrylamides partiellement hydrolysés utilisés en récupération du pétrole est SNF – Floerger, qui propose des polymères ayant des masses molaires variant de 2 à 22×10^6 g.mol⁻¹. Ce sont ces polymères, utilisés sans aucune purification supplémentaire et dont les caractéristiques sont portées dans le Tableau 4 ci-dessous, qui ont été étudiés dans cette thèse.

Nom commercial du HPAM	M_w (10^6 g.mol ⁻¹)	% d'hydrolyse
FLOPAAM 3232S	5,8	29,5
FLOPAAM 2330S	8	22,5
FLOPAAM 3330S	10,8	32,7
FLOPAAM 3430S	12,4	31,5
FLOPAAM 3630S	18	34

Tableau 4 : Caractéristiques des HPAM utilisés.

D'après les travaux de Noik *et al.* (1995), ces polymères ont un indice de polymolécularité voisin de 2.

Préparation des solutions de HPAM

Le solvant est une solution d'eau Millipore dans laquelle on a dissous 7,5 g.L⁻¹ de chlorure de sodium. Pour éviter toute dégradation d'origine bactérienne, de l'azoture de sodium NaN₃, un biocide, est introduit à une concentration de 0,4 g.L⁻¹. Les HPAM sous forme de poudre sont introduits dans la saumure sous agitation modérée, puis la solution est mise sous agitation très faible, pour éviter une dégradation mécanique, pendant une durée de 6 à 12 h, selon la masse molaire du polymère.

Il est à noter que les HPAM fournis par SNF Floerger ont été utilisés sans aucune purification supplémentaire.

Caractérisation des solutions de HPAM

Comme pour les POE et en utilisant la relation d'Huggins (1942) décrite précédemment, la concentration critique c^* a été déterminée pour chaque HPAM étudié. Toutes les valeurs sont regroupées dans le Tableau 5.

HPAM	M_w (10^6 g.mol ⁻¹)	c^* (g.L ⁻¹)	$[\eta]$ (L.g ⁻¹)
FLOPAAM 3232S	5,8	2,30	1,50
FLOPAAM 2330S	8,0	0,70	3,70
FLOPAAM 3330S	10,8	0,65	3,77
FLOPAAM 3430S	12,4	0,60	5,27
FLOPAAM 3630S	18,0	0,10	30,00

Tableau 5: Caractéristiques des solutions aqueuses de HPAM en présence de NaCl ($c = 7,5$ g.L⁻¹).

Les solutions de HPAM suivantes ont été préparées pour étudier la dégradation mécanique en régime dilué et semi-dilué :

Solutions	Diluées	Semi-diluées
Concentration	$c = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$ $c = 0,6 \text{ g.L}^{-1}$	$c = 0,8 \text{ g.L}^{-1}$ $c = 1,0 \text{ g.L}^{-1}$ $c = 1,5 \text{ g.L}^{-1}$
HPAM	$M_w = 8 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_w = 10,8 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_w = 12,4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$	$M_w = 5,8 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_w = 8 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_w = 10,8 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_w = 12,4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$
Solvant	Eau salée ($c = 7,5 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaCl}$)	

Tableau 5 : Caractéristiques des solutions aqueuses de HPAM étudiée.

2. Dispositifs expérimentaux de dégradation mécanique

Deux équipements ont été utilisés pour dégrader les solutions de polymères étudiées dans ce travail de thèse : un “système API” et un rhéomètre AR2000 de TA Instruments. Les deux dispositifs sont décrits ci-dessous.

2.1. Dispositif de dégradation

2.1.1. Présentation

L'*American Petroleum Institute* (API) propose deux types de tests pour estimer la sensibilité à la dégradation d'une solution aqueuse de polymères utilisée en récupération assistée du pétrole. Il s'agit de dégrader un polymère à l'aide d'un massif poreux (carotte) ou d'un dispositif capillaire. C'est ce dernier qui a été utilisé dans cette thèse, car il permet d'exercer soit des sollicitations fortes, proches de celles rencontrées en sortie de buse d'injection, soit des sollicitations faibles rencontrées dans le milieu poreux du réservoir.

Le système capillaire utilisé pendant cette thèse a été construit par IFP Energies nouvelles selon la norme RP63 de l'API. Les solutions de polymère sont introduites dans le réservoir, noté (2) sur la Figure 9, puis passent à travers un capillaire sous l'action d'une pression exercée dans le réservoir (1). La gamme des pressions disponible avec cet appareil est comprise entre 0,5 à 20 bar. L'écoulement créé par ce dispositif est complexe : à l'entrée du capillaire, la contraction induit une forte composante élongationnelle du taux de déformation, tandis que, dans le capillaire, la solution est soumise à une sollicitation en cisaillement.

Conformément à ce que préconise la recommandation RP63, pour chaque pression appliquée, le débit volumique Q est déterminé par mesure des volumes collectés en fonction du temps.

La connaissance de la vitesse moyenne dans le capillaire, déduite de la mesure du débit, permet de déterminer le nombre de Reynolds Re :

$$Re = \frac{\rho U D}{\eta}$$

Équation 5

avec :

ρ : masse volumique de la solution de polymère. La norme RP 63 considère la masse volumique d'une solution de polymère égale à celle de l'eau ($\rho = 1\,000\text{ g.L}^{-1}$),

U : vitesse moyenne dans le capillaire,

D : diamètre interne du capillaire,

η : viscosité dynamique de la solution.

La transition entre le régime laminaire et turbulent correspond à un nombre de Reynolds compris entre 2 000 et 4 000 pour une conduite cylindrique (Nguyen et Kausch, 1991, Reynolds, 1883, Reynolds, 1895). A partir de $Re = 4\,000$, le régime turbulent est bien établi. Dans notre étude, nous considérerons qu'à partir d'un nombre de Reynolds critique de l'ordre de 2 000, l'écoulement n'est plus laminaire et que des effets inertiels apparaissent.

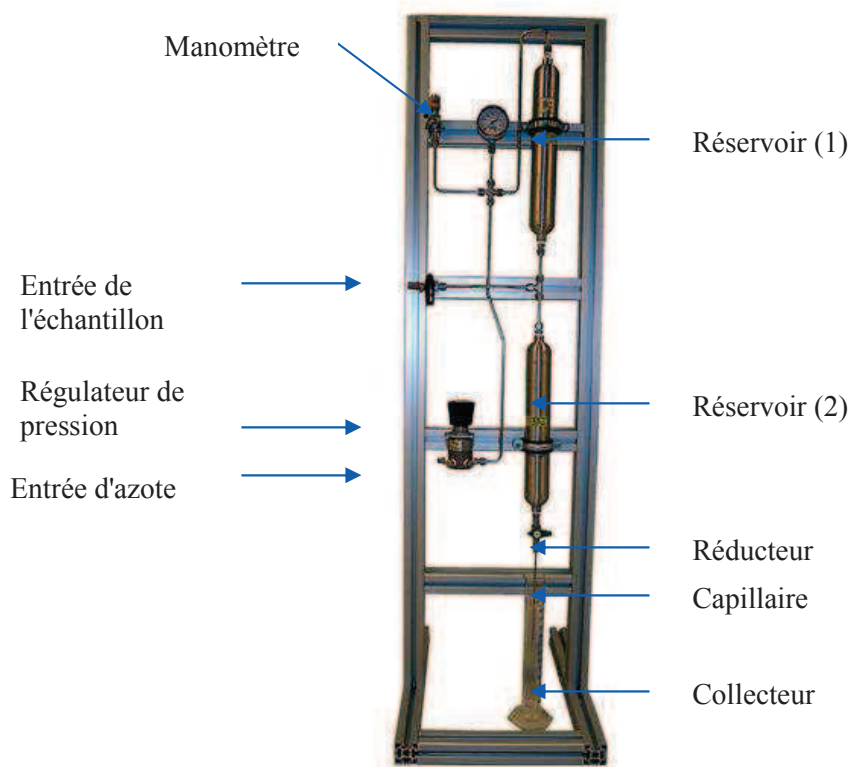


Figure 9 : Système de dégradation normalisé API.

2.1.2. Grandeurs caractéristiques

La sollicitation mécanique à laquelle est soumise la solution dans le “système API” s’exprime différemment selon le régime d’écoulement.

En écoulement laminaire, la loi de Poiseuille permet de déterminer le taux de cisaillement à la paroi du capillaire $\dot{\gamma}_w$ pour un débit volumique Q :

$$\dot{\gamma}_w \approx \frac{4Q}{\pi R^3} \quad \text{Équation 6}$$

avec R : rayon interne du capillaire.

D’après l’équation de Cogswell (1972), à l’entrée du capillaire, le taux d’élongation moyen s’exprime comme suit :

$$\dot{\epsilon} = \frac{\dot{\gamma}_w \tan \theta_c}{2} \propto \dot{\gamma}_w \quad \text{Équation 7}$$

avec θ_c : demi-angle du convergent.

Ce taux d’élongation est donc proportionnel à la vitesse moyenne U :

$$U = \frac{Q}{\pi R^2} \quad \text{Équation 8}$$

La vitesse U sera utilisée pour caractériser l’intensité de l’écoulement laminaire.

En écoulement turbulent, la grandeur cinématique généralement utilisée pour caractériser l’intensité de l’écoulement est la vitesse de friction U^* exprimée à l’aide de la vitesse moyenne U :

$$U^* = U \times \sqrt{\frac{f}{2}} \quad \text{Équation 9}$$

Avec f : facteur de friction de Fanning (Guyon *et al.*, 2001)

Aux nombres de Reynolds utilisés, il existe une relation de proportionnalité entre la vitesse de friction et la vitesse moyenne [cf. Figure 10]. Il est alors possible d’utiliser la vitesse moyenne U comme grandeur cinématique caractéristique de l’écoulement.

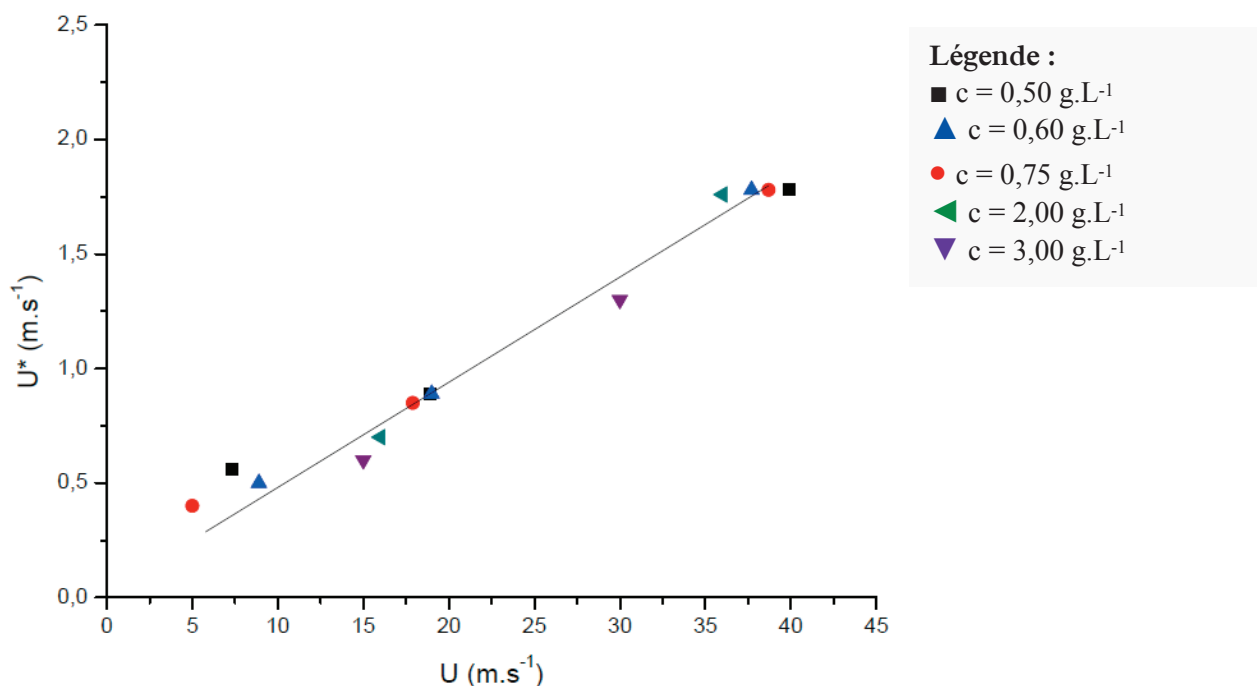


Figure 10 : Relation entre la vitesse moyenne et la vitesse de friction pour les solutions de poly(oxylène) ($M_w = 2 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$) après passage dans la système API.

En conclusion, dans le présent manuscrit, la vitesse moyenne U a été choisie pour caractériser l'intensité de l'écoulement auquel sont soumises des solutions diluées et semi-diluées de polymères dans le dégradeur API, tant en régime laminaire qu'inertiel.

2.2. Rhéomètre à contrainte imposée

Le rhéomètre à contrainte imposée utilisé dans cette thèse est l'AR 2000 fabriqué par TA Instruments [cf. Figure 11] ; le fonctionnement du rhéomètre est le suivant : un moteur impose un couple (donc une contrainte) exercé sur l'échantillon et un encodeur optique mesure la déviation angulaire résultant de l'application de ce couple. L'AR 2000 est équipé d'un palier à air permettant de réduire les phénomènes de friction.

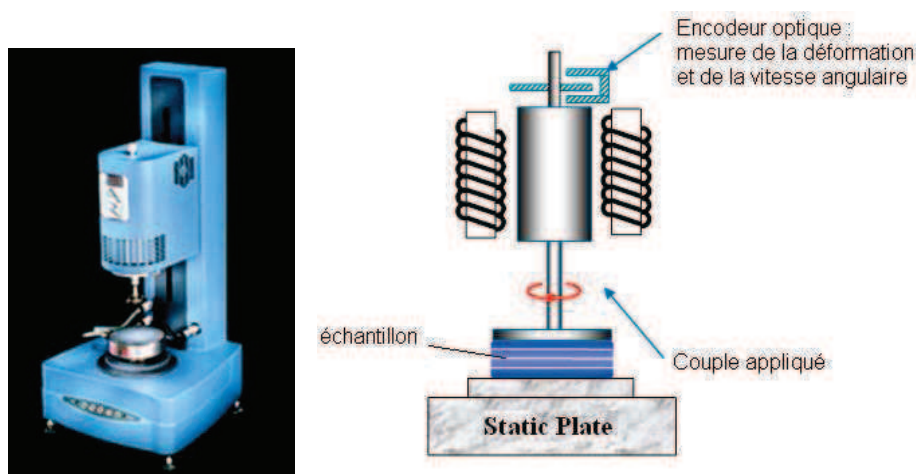


Figure 11 : Description du rhéomètre AR 2000.

Les géométries Couette sont usuellement utilisées pour étudier le comportement rhéologique de fluides peu ou moyennement visqueux. Elles sont en général constituées de deux cylindres coaxiaux: l'un mobile (rayon R_b) et l'autre fixe (rayon R_c).

Le nombre de Reynolds Re pour cette géométrie et pour un fluide newtonien de viscosité η et de masse volumique ρ est défini, pour une vitesse angulaire Ω , par :

$$Re = \frac{\Omega \rho R_b (R_c - R_b)}{\eta} \quad \text{Équation 10}$$

Pour de faibles valeurs de Reynolds, l'écoulement est laminaire. Au-delà d'une valeur critique du nombre de Reynolds, l'écoulement devient instable sous l'effet des contributions inertielles (instabilité de Taylor-Couette), avec apparition de rouleaux toriques contrarotatifs [cf. Figure 12].

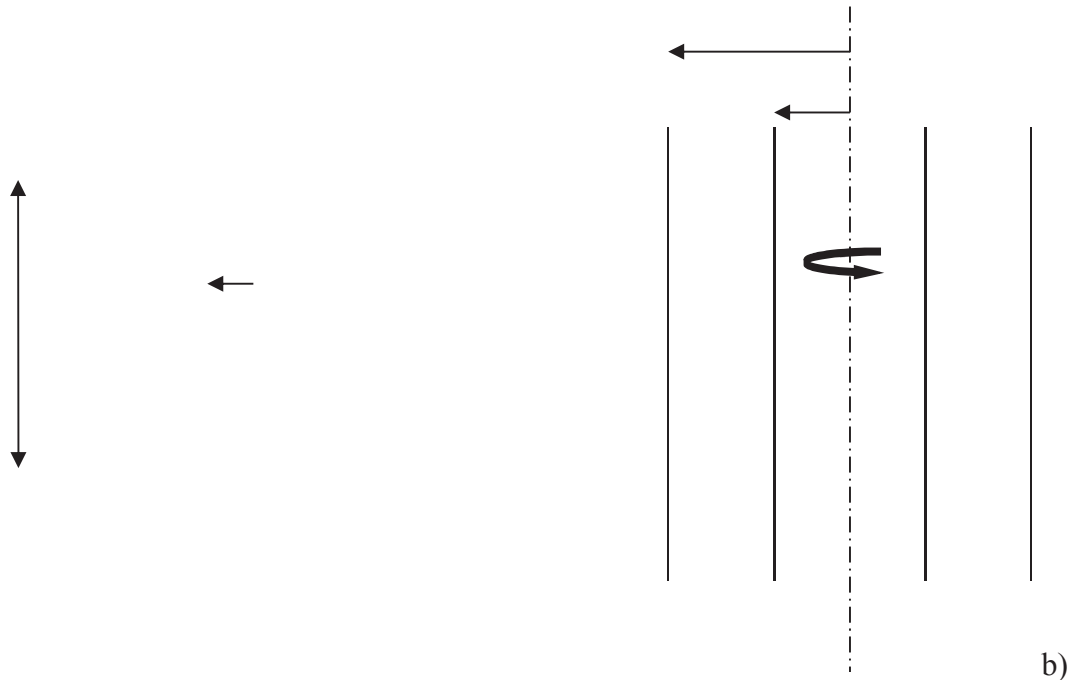


Figure 12 : a) Géométrie Couette b) Instabilité de Taylor-Couette.

Ce nombre de Reynolds critique s'obtient comme suit (Van Wazer *et al.*, 1963) :

$$Re_c = 41,3 \left[\frac{R_b}{R_b - R_c} \right]^{0,5} \quad \text{Équation 11}$$

Si l'on continue à augmenter le nombre de Reynolds, les rouleaux décrits plus haut se mettent à osciller périodiquement, diminuant encore plus la symétrie de l'écoulement. En continuant à

augmenter la vitesse de rotation, on fait perdre à l'écoulement toute symétrie et on obtient alors un écoulement inertiel.

La possibilité offerte par ce rhéomètre et cette géométrie d'imposer un écoulement non-laminaire a été mise à profit dans cette thèse pour étudier la dégradation mécanique de solutions de polymères en régime inertiel.

Plusieurs géométries Couette ont été utilisées, dont les caractéristiques sont données au Tableau 6. Le choix de la géométrie dépend de la viscosité du fluide à tester : pour les solutions diluées, c'est la géométrie double entrefer, plus sensible, qui a été utilisée, et pour les solutions semi-diluées de polymères, la géométrie petit cylindre simple entrefer a été utilisée.

Géométrie	R_b (mm)	R_c (mm)	Re_c calculé à partir de l'équation 9	Viscosité maximum (cP)
Couette double entrefer	21,6	22,38	300	9
Couette petit cylindre simple entrefer	14	15,16	140	34

Tableau 6 : Caractéristiques des géométries utilisées, nombre de Reynolds critique Re_c et viscosité à ne pas dépasser pour avoir des effets inertiels ($\rho = 1000 \text{ g.L}^{-1}$).

Les effets inertiels observés lors de cet écoulement sont dus à l'instabilité de Taylor – Couette, et peuvent être caractérisés par le nombre de Taylor (Guyon *et al.*, 2001) :

$$Ta = \frac{\Omega e^3 \rho^2 R_b}{\eta^2} \quad \text{Équation 12}$$

avec R_b : rayon du cylindre mobile et e , épaisseur de l'entrefer : $e = R_c - R_b$.

Le nombre de Taylor critique, $Ta_c = 1712$, marque le seuil à partir duquel l'instabilité se développe (Guyon *et al.*, 2001). Pour $Ta > Ta_c$, les effets inertiels ne sont donc plus négligeables devant les effets visqueux.

L'intensité de l'écoulement laminaire ou turbulent imposée à l'aide du rhéomètre à contrainte imposée AR2000 sera caractérisée par une vitesse, comme dans le cas du système API présenté ci-dessus: la vitesse linéaire sur le cylindre intérieur $U = \Omega.R_b$.

3. Dispositifs expérimentaux de caractérisation des solutions de polymères

Afin d'évaluer les conséquences de la dégradation mécanique sur les propriétés rhéologiques et la structure des macromolécules étudiées, plusieurs dispositifs, décrits ci-après, ont été employés.

3.1. Viscosimètre

Pour les mesures de viscosité à faible taux de cisaillement, nous avons utilisé un viscosimètre Low Shear 30® Contraves. La géométrie utilisée est une géométrie Couette d'entrefer 500 μm . La gamme de viscosité pouvant être mesurée s'étend de 5×10^{-4} à 100 Pa.s pour des taux de cisaillement allant de 0,02 à 120 s^{-1} . Cet appareil a été utilisé pour identifier les régimes de concentration des solutions de polymère ainsi que pour déterminer la viscosité intrinsèque et le coefficient de Huggins des polymères étudiés.

3.2. Rhéomètre rotatif à contrainte imposée

Le rhéomètre AR 2000, brièvement présenté en 1.2.2 comme outil de dégradation, est également utilisé dans cette thèse pour comparer les rhéogrammes des solutions de polymères avant et après sollicitation mécanique. Ces mesures ont été réalisées en géométrie cône-plan représentée sur la Figure 13. Pour les solutions diluées, une géométrie cône-plan de 6 cm de diamètre et d'angle égale à $1^\circ 59'$ a été utilisée, tandis que pour les solutions semi-diluées, une géométrie cône-plan de 4 cm de diamètre et d'angle $1^\circ 59'$ a été préférée pour gagner en sensibilité.

Figure 13 : Géométrie Cône – plan.

Après passage dans le rhéomètre rotatif ou le système API, la viscosité newtonienne en cisaillement des solutions de polymères a été mesurée et comparée à celle de la solution initiale. Nous considérons qu'il y a dégradation lorsque la perte de viscosité est supérieure ou égale à 10 %. Ce critère permet de déterminer expérimentalement, pour chaque solution de polymères étudiée, quel que soit le dispositif de dégradation utilisé et quel que soit le régime d'écoulement considéré, la vitesse caractéristique du seuil de dégradation U_d qu'il faut imposer pour dégrader la solution. Il convient de rappeler [cf. paragraphes 2.1 et 2.2] que U_d a une définition différente selon le dispositif de dégradation utilisé.

3.3. Dispositif microfluidique

Afin de caractériser les propriétés en élongation des solutions de polymères étudiées, nous avons utilisé un dispositif rhéométrique microfluidique développé par la société américaine RheoSense qui commercialise des équipements appelés VROC® (Viscosimeter and Rheometer On-a-Chip).

Ces équipements comprennent une pompe « pousse seringue » permettant d'imposer un débit volumique à travers différentes géométries d'écoulements appelées puces. Ces puces sont fabriquées en Pyrex et montées sur une base silicone recouverte d'or et contenant les capteurs de pression. Chacun de ces capteurs couvre une surface carrée de $800 \times 800 \mu\text{m}^2$. Ce sont des capteurs à membranes dont la déflexion se traduit en variations de capacité électrique. Des détails sur leur technologie sont donnés par Baek et Magda (2003). Les matériaux utilisés pour les puces VROC® permettent de pérenniser leur utilisation car, contrairement aux dispositifs microfluidiques en élastomères (polydiméthylsiloxane), les canaux ne s'altèrent pas.

L'ensemble du dispositif est asservi par un boîtier de contrôle et piloté par un programme LabView. Une photo du système est présentée à la Figure 14.

Figure 14 : Vue d'ensemble du dispositif microfluidique.

La société RheoSense a développé des puces à canal droit et une puce de contraction et expansion hyperboliques. Pour notre étude, nous avons utilisé la puce de contraction et expansion hyperboliques dite “puce élongationnelle” [cf. Figure 15] dont les dimensions sont les suivantes :

Profondeur d (μm)	A (mm)	B (mm)	C (mm)	D (mm)	c tel que $w(x) = c \cdot x$	w_0 (μm)	w_1 (μm)	x_0 (μm)	x_1 (μm)
176	1.1	0.8	0.8	3.295	$c =$ $400\,608 \mu\text{m}^2$	3 200	433	125.2	925.2

Tableau 7 : Dimensions de la puce élongationnelle EVROC®.

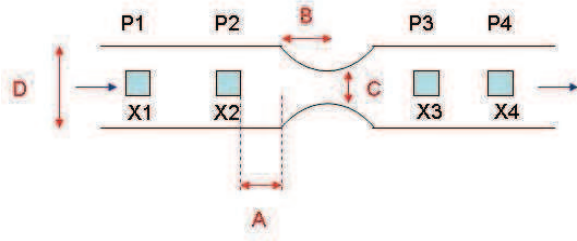


Figure 15 : Représentation schématique d'une puce à contraction et expansion hyperboliques.

L'écoulement élongationnel dans la puce RheoSense est de type planaire, c'est-à-dire que, lors de l'étirement, l'épaisseur d de l'échantillon reste constante alors que sa largeur $w(x)$ varie (Pipe, 2007). Pour la puce utilisée, $w(x)$ suit une loi hyperbolique :

$$w(x) = \frac{c}{x} \quad \text{Équation 13}$$

avec c constant et égal à P .

La déformation élongationnelle moyenne de Hencky, ε , au centre de la contraction, a pour expression :

$$\varepsilon = \ln\left(\frac{w_0}{w_1}\right) \quad \text{Équation 14}$$

avec w_0 : largeur à l'entrée et w_1 : largeur minimum de la contraction.

Par ailleurs, pour un débit Q donné, le taux d'élongation moyen $\dot{\varepsilon}$ s'exprime comme suit :

$$\dot{\varepsilon} = \frac{Q}{dl} \left(\frac{1}{w_1} - \frac{1}{w_0} \right) \quad \text{Équation 15}$$

Dans le dispositif utilisé, la contraction hyperbolique est suivie d'une expansion qui lui est symétrique. Les pertes de charge dans ces deux parties sont identiques et sont mesurées par des capteurs situés de part et d'autre de la géométrie.

Les pertes de charge purement élongationnelle sont calculées à partir des pertes de charge entre les capteurs P2 et P3 dont on retranche la contribution en cisaillement dans cette région (McKinley, 2009) :

$$\Delta P_{\text{elong}} = P2 - P3 - \Delta P_{\text{cis}_{23}} \quad \text{Équation 16}$$

Les pertes de charge en cisaillement entre les capteurs P2 et P3 sont déterminées à partir des pertes de charge entre les capteurs P1 et P2 :

$$\Delta P_{\text{cis}_{23}} = \frac{x_2 - x_3}{x_1 - x_2} (P1 - P2) \quad \text{Équation 17}$$

Les pertes de charge en élongation s'écrivent alors :

$$\Delta P_{elong} = P_2 - P_3 - \frac{x_2 - x_3}{x_1 - x_2} (P_1 - P_2) \quad \text{Équation 18}$$

Les pertes de charge en élongation peuvent être aussi déterminées à partir de la puissance dissipée lors de l'extension du fluide à travers la contraction puis l'expansion :

$$\int_v \Gamma_{ext} : D_{ext} . dV \quad \text{Équation 19}$$

avec :

Γ_{ext} : tenseur des contraintes en élongation

D_{ext} : tenseur des taux de déformation en élongation

Si l'on suppose que le taux de déformation en élongation est constant dans la contraction / expansion, alors il en est de même pour la contrainte en élongation, et on peut ainsi déterminer l'expression de la puissance dissipée par unité de volume :

$$\Gamma_{ext} : D_{ext} = \tau_{xx} \dot{\gamma}_{xx} + \tau_{yy} \dot{\gamma}_{yy} \quad \text{Équation 20}$$

Les pertes de charges dues à la contribution élongationnelle sont alors données par :

$$\Delta P_{ext} = \frac{V}{Q} (\tau_{xx} \dot{\gamma}_{xx} + \tau_{yy} \dot{\gamma}_{yy}) \quad \text{Équation 21}$$

où V est un volume caractéristique ($V = 8,69 \text{ mm}^3$ dans notre cas), et Q le débit.

Pour un écoulement planaire de taux d'élongation constant $\dot{\epsilon}$, on obtient :

$$\dot{\epsilon} = \dot{\gamma}_{xx} = -\dot{\gamma}_{yy} \quad \text{Équation 22}$$

$$\text{et } \Delta P_{ext} = \frac{V}{Q} (\tau_{xx} - \tau_{yy}) \dot{\epsilon} \quad \text{Équation 23}$$

avec $(\tau_{xx} - \tau_{yy})$: première différence des contraintes normales : $(\tau_{xx} - \tau_{yy}) = \eta_{ext} \dot{\epsilon}$.

où η_{ext} est la viscosité élongationnelle.

Ainsi les pertes de charge dues à la contribution élongationnelle ont pour expression (Binding, 1988, Pipe et McKinley, 2009) :

$$\Delta P_{ext} = \frac{V}{Q} \eta_{ext} \dot{\epsilon}^2 \quad \text{Équation 24}$$

Rappelons par ailleurs que, pour un fluide newtonien de viscosité en cisaillement η_{cis} , la viscosité en élongation plane a pour expression (Trouton, 1906) :

$$\eta_{ext} = 4\eta_{cis} \quad \text{Équation 25}$$

3.4. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC) couplée à la diffusion de la lumière (MALLS) et à la viscosimétrie différentielle

Les solutions de polymères ont été aussi caractérisées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) couplée à trois détecteurs : la diffusion de la lumière multi-angle ou *Multi Angle Light Scattering* (MALLS), un viscosimètre différentiel (DV), un détecteur réfractométrique (RID). Cette technique est aussi appelée triple détection et chacun des détecteurs apporte des informations différentes et complémentaires.

Le détecteur à diffusion de lumière fournit une mesure directe de la masse molaire et supprime la nécessité de calibrer la colonne.

La concentration est mesurée à l'aide du détecteur réfractométrique.

Le viscosimètre différentiel mesure la viscosité intrinsèque et permet de déterminer la taille, la conformation et la structure des molécules (ramification, agrégation).

La triple détection offre donc la possibilité de fournir toutes ces grandeurs en une seule expérience.

Les expériences permettant la caractérisation des solutions de polymères ont été réalisées avec l'équipement du laboratoire Polymères Biopolymères Surface (Université de Rouen) dont chacun des dispositifs le constituant est présenté brièvement ci-dessous.

3.4.1. Chromatographie par exclusion stérique

Principe

La chromatographie par exclusion stérique est une technique de séparation des macromolécules basée sur la taille des chaînes (volume hydrodynamique) : les molécules les plus petites sont retenues alors que les grosses éluent plus rapidement. La phase stationnaire est un gel de polymère réticulé poreux inclus dans la colonne.

Conditions expérimentales

Une solution de chlorure de sodium NaCl 0,1 mol.L⁻¹ a été utilisée comme éluant après filtration sur un filtre de 0,1 µm (Millipore).

Le solvant est ensuite dégazé à l'aide du système DGU-20AS de Shimadzu (dégazeur) puis élué à un débit de 0,5 mL.min⁻¹ (pompe Shimadzu LC-10Ai) [cf. Figure 16].

100 µL d'échantillon préalablement filtré sur un filtre de 0,2 µm sont injectés *via* l'injecteur automatique (SIL-20). Le fractionnement a été réalisé en utilisant une pré-colonne (OHPAK SB-G) suivie de deux colonnes en série (OHPAK SB 804 et 806 HQ), comme illustré sur la Figure 16.

Figure 16: Schéma de la chromatographie par exclusion stérique couplée aux détecteurs MALLS et DRI.

3.4.2. Couplage avec la diffusion de la lumière statique aux petits angles (MALLS)

Principe

Une solution diluée soumise à un rayonnement diffuse la lumière dans toutes les directions de l'espace. L'intensité de la lumière diffusée par la solution dépend de l'angle d'observation θ .

Les données ont été traitées par la méthode de Zimm (1948) en utilisant l'équation :

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{p(q, c)} \left(\frac{1}{M_w} + 2A_2c + \dots \right) \quad \text{Équation 26}$$

$$\text{où la constante } K = \frac{4\pi^2 n_0^2}{\lambda_0^4 N_a} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \quad \text{Équation 27}$$

$$\text{et le rapport de Rayleigh } R_\theta = \frac{I(\theta, r)}{I_0} \cdot r^2 \quad \text{Équation 28}$$

avec n_0 : indice de réfraction du solvant,

λ_0 : longueur d'onde du faisceau incident,

N_A : nombre d'Avogadro,

c : concentration en polymère,

$\frac{dn}{dc}$: incrément d'indice de réfraction du polymère,

M_w : masse moléculaire moyenne en poids du polymère,

$I(\theta, r)$: intensité lumineuse diffusée,

I_0 : intensité du faisceau incident,

q : vecteur de diffusion,

$p(q, c)$: facteur de forme,

r : distance d'observation,

θ : angle d'observation du faisceau diffusé

A_2 : second coefficient du viriel.

Cette équation conduit à tracer des diagrammes appelés diagrammes de Zimm :
 $\frac{Kc}{R_\theta} = f(\sin^2 \frac{\theta}{2} + kc)$ représentés sur la Figure 17.

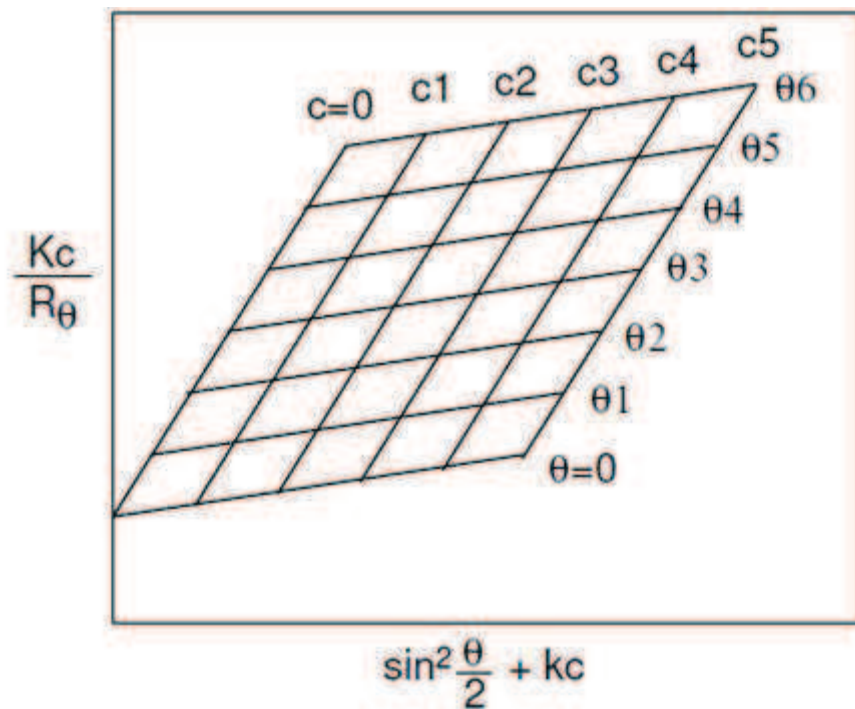


Figure 17: Diagramme de Zimm (Zimm, 1948).

Une double extrapolation, à concentration et angle θ nuls, permet donc de déterminer M_w et A_2 . Le rayon de giration des chaînes macromoléculaires peut alors s'en déduire.

Conditions expérimentales

Les mesures de diffusion de la lumière ont été réalisées avec un spectromètre DAWN EOS (Wyatt Technology) équipé d'une source laser GaAs 30 mW ($\lambda_0 = 690$ nm) et d'une cellule K5 de 50 μ L.

Ce système permet de mesurer 18 angles différents avec des photodiodes installées à des angles fixes. Lors des essais, les angles 4 (34.8°) à 14 (121.2°) ont été sélectionnés. Il est à noter que, pour le poly(oxyde d'éthylène) dans l'eau milliQ, $dn/dc = 0,146 \text{ mL.g}^{-1}$.

3.4.3. Couplage avec la viscosimétrie différentielle

Le viscosimètre permet de mesurer la viscosité intrinsèque des solutions de polymères et donc le rayon hydrodynamique des chaînes ou entités polymères présentes dans la solution. Il est aussi utilisé pour obtenir des informations sur l'état de structure de la solution de polymères sur toute la distribution de masse molaire. Un des détecteurs les plus utilisés est le dispositif à quatre capillaires en pont de Wheatstone. Pour cette étude, le détecteur utilisé est le Viscostar II (Wyatt Technology Inc.).

Les capteurs de pression mesurent la différence de pression située au milieu du pont et la correction de pression IP entre l'entrée et la sortie. Un réservoir de solvant situé avant le capillaire C4 (volume de délai) permet de s'assurer que la phase mobile traverse le capillaire lorsque la solution à analyser traverse le capillaire C3 [cf. Figure 18].

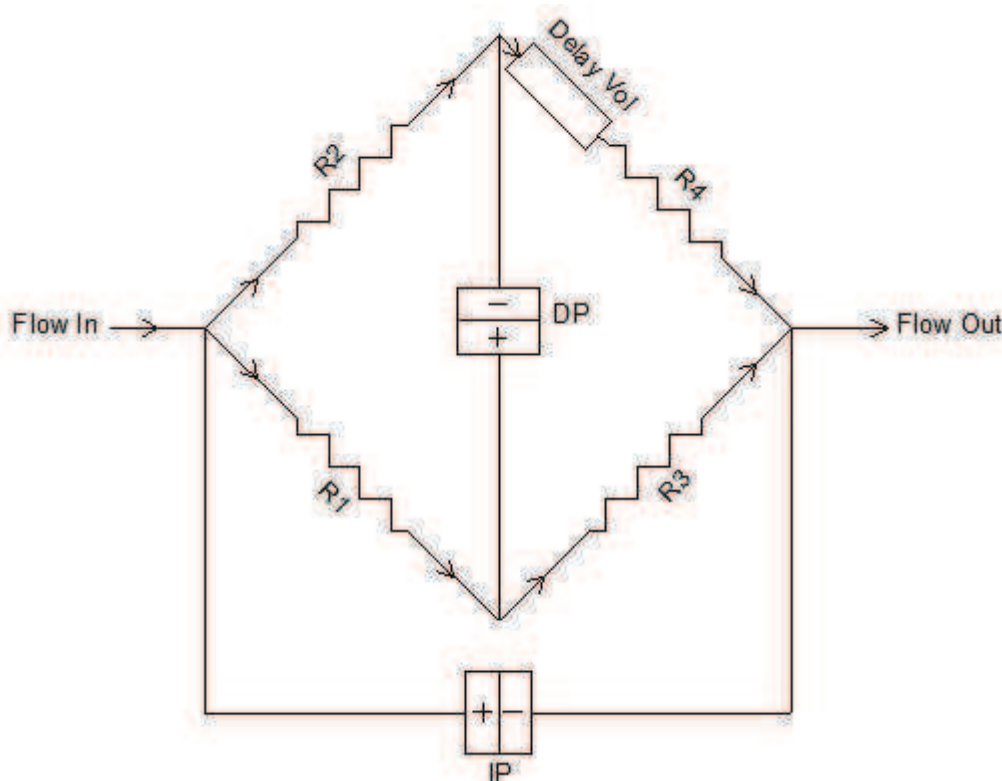


Figure 18 : Représentation schématique d'un viscosimètre différentiel.

Les mesures de la différence de pression DP et de la correction de pression IP permettent de déterminer les viscosités spécifiques et d'en déduire la viscosité intrinsèque et le rayon hydrodynamique des chaînes polymères.

La viscosité spécifique s'obtient à partir de la relation :

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{4DP}{IP - 2DP}$$

Équation 29

On peut alors en déduire, pour chaque fraction éluée en SEC, la viscosité intrinsèque :

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} \quad \text{quand } c \text{ tend vers } 0 \quad \text{Équation 30}$$

et le rayon hydrodynamique des chaînes :

$$R_H = \left(\frac{3V_H}{4\pi} \right)^{1/3} \quad \text{(Relation d'Einstein)} \quad \text{Équation 31}$$

avec V_H volume hydrodynamique des chaînes : $V_H = \frac{M[\eta]}{2,5N_A}$ Équation 32

Partie 2 : Dégradation mécanique d'une solution diluée de polymères

1. Dégradation mécanique d'une solution diluée de polymères : étude bibliographique

Dans cette partie bibliographique, sont présentées les principales études concernant la dégradation mécanique d'une solution diluée de polymères en écoulement élongationnel laminaire et turbulent. Avant de les exposer, nous allons décrire brièvement les principaux écoulements avec lesquels la dégradation mécanique d'une solution diluée de polymère est étudiée.

1.1. Description des écoulements élongationnels modèles

Deux types d'écoulement élongationnel modèle sont principalement considérés dans la littérature relative à l'étude des phénomènes de dégradation mécanique de solutions de polymères :

- des écoulements élongationnels **stationnaires**, en anglais *Quasi-Steady-State Flow* (QSSF) ;
- des écoulements élongationnels **transitoires**, en anglais *Fast Transient Flow* (FTF).

Chacun d'eux est décrit brièvement ci-dessous.

1.1.1. Écoulement élongationnel stationnaire (QSSF)

L'écoulement élongationnel stationnaire est principalement réalisé à l'aide de systèmes de jets opposés et de dispositifs à quatre rouleaux (Odell et Keller, 1986). Des schémas de ce type d'écoulement sont présentés à la Figure 19.

Ces écoulements sont caractérisés par une région, théoriquement ponctuelle, où la vitesse est nulle ; ce point, appelé point de stagnation, est situé au centre des dispositifs de la Figure 19. Lors de leur passage au point de stagnation, les chaînes de polymère sont soumises à un écoulement élongationnel pur avec un gradient de vitesse élevé.

En outre, leur temps de séjour y est particulièrement élevé (il est théoriquement infini au point de stagnation), c'est-à-dire très supérieur au temps de relaxation le plus long du polymère.

Figure 19 : Schéma d'un écoulement stationnaire obtenu avec des jets opposés (à gauche) et un dispositif à quatre rouleaux (à droite) (Odell et Keller, 1986).

1.1.2. Écoulement élongationnel transitoire (FTF)

L'écoulement de type élongationnel transitoire est réalisé principalement à l'aide de dispositifs présentant une contraction brusque. Contrairement à l'écoulement stationnaire vu précédemment, cet écoulement ne possède pas de point de stagnation et le temps de séjour du polymère dans la contraction peut être très court. Ce temps est généralement très inférieur au temps de relaxation du polymère, et par conséquent les chaînes macromoléculaires n'auront pas le temps de se déplier avant de se rompre (Nguyen *et al.*, 1997). A titre d'illustration, un schéma typique de contraction brusque est présenté à la Figure 20. Notons en outre que, dans ce type d'écoulement, le polymère est soumis à une sollicitation mixte, combinant cisaillement et élongation, contrairement au cas d'un écoulement avec point de stagnation pour lequel la sollicitation est purement élongationnelle.

Figure 20 : Représentation d'une contraction utilisée pour l'étude en écoulement élongationnel transitoire (Chevalier, 2009).

1.2. Dégradation en écoulement stationnaire (QSSF)

1.2.1. Résultats expérimentaux

Afin d'étudier la dégradation mécanique de solutions de polymères diluées en écoulement laminaire, Keller et Odell (1986, 1988, 1990) ont fait circuler des solutions préfiltrées de polystyrène de masses molaires différentes, et de faible polymolécularité, à travers un dispositif à jets opposés. La concentration était de 0,1 % en masse, correspondant à un régime dilué. Pour chaque solution, ces auteurs ont déterminé, par biréfringence, le taux de déformation $\dot{\epsilon}_f$ à partir duquel les chaînes se rompent. Deux séries d'expériences ont été réalisées : l'une dans de la décaline et l'autre dans du toluène. Pour ces deux solvants, le taux de déformation à la rupture $\dot{\epsilon}_f$ a été tracé en fonction de la masse molaire moyenne en poids M [cf. Figure 21 et Figure 22]. Ces résultats sont en accord avec une loi de puissance : $\dot{\epsilon}_f \propto M^{-k}$, d'exposant $k = 2$. (Odell *et al.*, 1988, Odell *et al.*, 1990, Odell et Keller, 1986)

Figure 21 : Taux de déformation élongationnelle à la rupture en fonction de la masse molaire pour une solution de Polystyrène dans la décaline (Keller et Odell, 1985, Odell *et al.*, 1988).

Figure 22 : Taux de déformation élongationnelle à la rupture en fonction de la masse molaire pour une solution de Polystyrène dans le toluène (Keller et Odell, 1985, Odell *et al.*, 1988).

En utilisant également un dispositif de jets opposés, Islam *et al.* (2004) obtiennent le même type de loi, avec pour exposant : $-1,93 \pm 0,15$, pour des solutions diluées de poly(oxyde d'éthylène) dans un mélange Glycérol / Eau (50/50).

En résumé : les travaux de la littérature sur la dégradation de chaînes polymères en solution diluée en milieux aqueux ou organiques, en écoulement QSSF laminaire, s'accordent sur la loi :

$$\dot{\epsilon}_f \propto \frac{1}{M^2}.$$

1.2.2. Scénario de rupture

Deux étapes conduisent à la dégradation mécanique d'une chaîne polymère isolée en écoulement QSSF : dans une première étape, il y a dépliement d'une chaîne de polymère, puis rupture de cette chaîne.

Dès que le taux de déformation atteint un taux de déformation critique, la chaîne de polymère peut s'étirer complètement. Ce passage d'une conformation de type pelote statistique à une conformation étirée, en anglais *coil-stretch transition* a lieu pour un nombre de Weissenberg (produit du taux d'élongation par le temps caractéristique du polymère) de 0,5 (Gennes (de), 1974).

Pour comprendre le scénario de rupture, on suppose que la chaîne de polymère, idéalement flexible et constituée de N monomères de longueur b , est dépliée symétriquement par rapport au point de stagnation [*cf.* Figure 23] (Nghe, 2009). Dans cette configuration, la tension accumulée au centre de la chaîne est maximale. Si celle-ci dépasse l'intensité de la liaison covalente correspondante, la chaîne se casse en son milieu.

Un monomère d'indice i , compté à partir du centre de la chaîne, dans un champ élongationnel, voit une vitesse égale à $i b \dot{\epsilon}$ ($v(i) = ib \dot{\epsilon}$) et subit donc une force visqueuse :

$$f_i = \eta i b \dot{\epsilon} \quad \text{Équation 33}$$

avec η : viscosité du solvant.

La force de tension F_c , qui s'exerce au centre de la molécule résulte de la somme des f_i pour chaque terme de $i = 1$ à $i = N/2$:

$$F_c = \sum_{i=1}^{N/2} f_i = \eta b \dot{\epsilon} \sum_{i=1}^{N/2} i \quad \text{Équation 34}$$

Soit :

$$F_c = \eta b \dot{\epsilon} N^2 \quad \text{Équation 35}$$

Figure 23 : Scénario de cassure d'une chaîne dans un écoulement stationnaire avec un point de stagnation (Nghe, 2009).

La rupture de la chaîne de polymère a lieu lorsque l'intensité de la force F_c est supérieure à celle de la liaison covalente. Par exemple, pour une liaison Carbone – Carbone, la force de la liaison covalente est d'environ 10^{-9} N. Cette force limite, notée F_f a pour expression :

$$F_f = \eta b \dot{\epsilon}_f N^2 \quad \text{Équation 36}$$

Le nombre de monomères étant proportionnel à la masse molaire, le taux de déformation élongationnelle à la rupture s'exprime comme suit :

$$\dot{\epsilon}_f \approx \frac{F_f}{\eta M^2} \quad \text{Équation 37}$$

Ce scénario conduit donc à un taux de déformation élongationnelle à la rupture inversement proportionnel au carré de la masse molaire et indépendant de la qualité du solvant (Frenkel, 1944, Odell et Keller, 1986). Ce résultat est donc en parfait accord avec les résultats expérimentaux relatifs à la dégradation mécanique de solutions diluées de polymères en écoulement purement élongationnel permanent.

1.3. Dégradation en écoulement transitoire (FTF)

1.3.1. Résultats expérimentaux

Nguyen et Kausch (1988, 1992) ont étudié des solutions diluées de polystyrène de différentes masses molaires et de faible polymolécularité dans un écoulement transitoire créé par une contraction brusque. Les résultats ont montré que, même si le temps de séjour d'une chaîne macromoléculaire dans l'écoulement élongationnel était inférieur au temps de relaxation caractéristique du polymère, une scission pouvait apparaître pour un taux de déformation, $\dot{\epsilon}_f$, et que ce taux de déformation critique était une fonction puissance de la masse molaire $\dot{\epsilon}_f \propto M^{-k}$, d'exposant $k = 1$ [cf. Figure 24].

Figure 24 : Dépendance du taux de déformation critique de scission avec la masse molaire pour une solution diluée de PS dans la décaline (Nguyen et Kausch, 1988).

1.3.2. Simulations

Plus récemment, des simulations de dynamique brownienne, ont permis d'étudier numériquement le comportement d'une chaîne de polymère flexible dans un écoulement élongationnel transitoire, de type contraction brusque (Knudsen *et al.*, 1996, Knudsen *et al.*, 1997). En l'absence d'interactions hydrodynamiques, ces auteurs montrent que $\dot{\epsilon}_f \approx M^{-1,8}$, c'est-à-dire que le taux d'élongation nécessaire à la rupture des chaînes suit une loi de puissance avec la masse molaire très proche de celle obtenue, expérimentalement et théoriquement, dans le cas d'un écoulement stationnaire [*cf.* Figure 25]. En revanche, en présence d'interactions hydrodynamiques, ces mêmes auteurs ont montré que l'exposant de la loi de puissance était proche de -1, en accord avec la loi trouvée expérimentalement par Nguyen et Kausch (1986).

$$k = 1,03$$

$$k = 1,8$$

Figure 25 : Pour une solution diluée de PS dans le cyclohexane, relation entre le débit critique nécessaire à la rupture des chaînes et la masse molaire (A) avec interactions hydrodynamiques et (B) sans interaction hydrodynamique (Knudsen *et al.*, 1996).

Des simulations plus récentes (Sim *et al.*, 2007) montrent que les interactions hydrodynamiques ne sont pas le seul paramètre expliquant le changement d'exposant de la loi de puissance en écoulement transitoire. Les auteurs invoquent également un pré-cisaillement qui induirait des changements de conformations moléculaires et modifierait le scénario de rupture des chaînes.

Pour conclure, si la dégradation mécanique des solutions de polymères diluées dans des écoulements purement élongationnels permanents semble être relativement bien comprise, avec un scénario de scission en milieu de chaîne généralement admis, en revanche la dégradation de ces mêmes solutions dans des écoulements élongationnels transitoires apparaît beaucoup plus complexe.

1.4. Influence du régime d'écoulement sur la dégradation en écoulement transitoire (FTF) et stationnaire (QSSF)

Reprenant les données expérimentales de Nguyen et Kausch (1988) en écoulement élongationnel transitoire (FTF), Islam *et al.* (2004) ont calculé les nombres de Reynolds correspondants : ils sont compris entre 1 000 et 50 000 [cf. Figure 26]. Un doute persiste donc en ce qui concerne l'exploitation de ces résultats car ils n'auraient pas été tous obtenus en régime laminaire. Malgré ce doute, les lois de puissance établies par Nguyen et Kausch (1988) montrent que tous les points étudiés suivent la même tendance. Nous pouvons supposer que la dégradation en écoulement FTF est indépendante du régime d'écoulement. De plus, des travaux de simulation de dynamique brownienne (Knudsen *et al.*, 1996, Knudsen *et al.*, 1997) ont confirmé les résultats de Nguyen et Kausch (1988) lorsque les interactions hydrodynamiques sont prises en compte en écoulement laminaire : $\dot{\epsilon}_f \approx M^{-1}$.

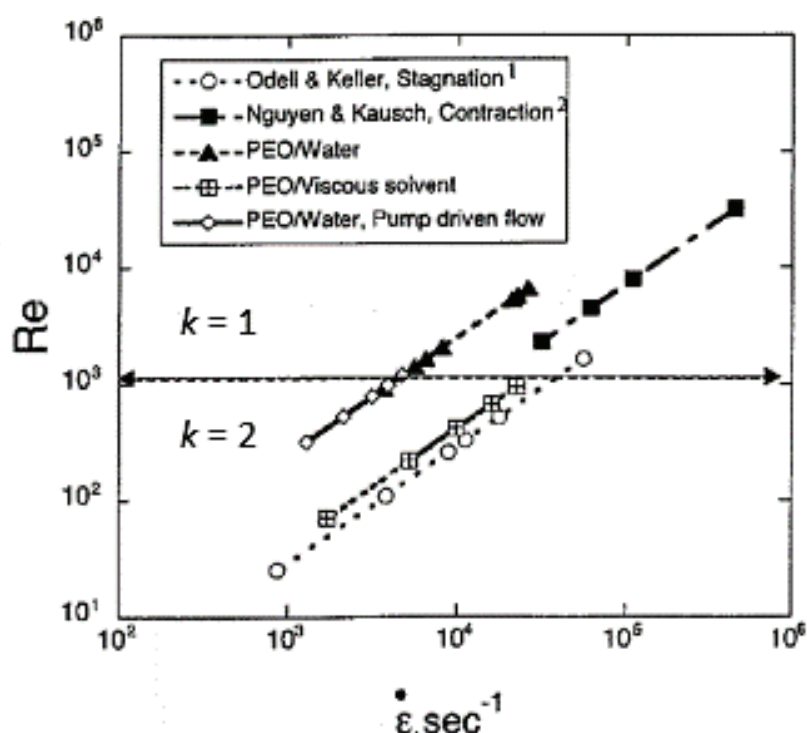


Figure 26 : Influence du nombre de Reynolds (régime d'écoulement) sur le taux de déformation critique de scission (Islam *et al.*, 2004).

La dégradation d'une solution diluée de polymères a été aussi étudiée dans le cadre du phénomène de réduction de traînée (en anglais : *drag reduction*). Pour résumer, la réduction de traînée consiste en une importante réduction des pertes de charge induite par la présence de très petites quantités d'additifs (polymères, tensio-actifs ou fibres) dans un fluide en écoulement turbulent. Ce phénomène, de grande importance pratique, met en jeu des interactions complexes entre ces additifs et la structure de l'écoulement turbulent. Or, lors de l'utilisation d'additifs polymères, le phénomène de dégradation mécanique peut accompagner cette réduction de traînée. C'est pour répondre à cette problématique qu'a été plus particulièrement étudiée la dégradation mécanique de solutions diluées de polyacrylamide (PAM) et de poly(oxyde d'éthylène) (POE) dans des écoulements élongationnels transitoires en régime turbulent (Vanapalli *et al.*, 2005). Ces auteurs ont montré que la relation entre le taux de déformation nécessaire à la rupture des chaînes macromoléculaires et la masse molaire est respectivement : $\dot{\epsilon}_f \approx M^{-1,23 \pm 0,12}$ pour le POE et

$\dot{\epsilon}_f \approx M^{-1,27 \pm 0,16}$ pour le PAM [*cf.* Figure 27]. Ainsi, pour ces deux polymères, l'exposant k de la loi $\dot{\epsilon}_f \propto M^{-k}$ est proche de ceux obtenus par Nguyen et Kausch (1988) et Knudsen *et al.* (1996).

Figure 27 : Dépendance du taux de déformation critique de scission à l'entrée de la contraction avec la masse molaire (écoulement turbulent). Les symboles en noir correspondent aux résultats obtenus pour le POE et ceux en blanc pour le PAM (Vanapalli *et al.*, 2005).

Nguyen et Kausch (1991) ont confirmé cette valeur de k , proche de 1, en étudiant la dégradation mécanique de solutions diluées de polystyrène, pour des écoulements ayant des nombres de Reynolds compris entre 200 et 200 000. Ils n'ont en effet observé aucun changement de loi autour de $Re = 4\,000$, frontière entre l'écoulement laminaire et turbulent dans une conduite, suggérant que la loi de puissance entre le taux de déformation nécessaire à la rupture des chaînes macromoléculaires et la masse molaire ne dépendait pas du régime d'écoulement en écoulement transitoire (Nguyen et Kausch, 1991).

Concernant les écoulements stationnaires (QSSF), il convient de souligner que l'ensemble des travaux présentés dans le paragraphe 1.2 ont été effectués en écoulement laminaire. La dégradation mécanique de chaînes polymères en écoulement turbulent a été étudiée théoriquement par Vanapalli *et al.* (2006), à partir de la détermination de l'expression de la force de traînée exercée sur des bâtonnets rigides dans une cascade turbulente de Kolmogorov. Ce modèle s'appuie sur l'hypothèse que les macromolécules sont totalement dépliées avant rupture, en accord avec un scénario de scission en milieu de chaîne en turbulence (Horn et Merrill, 1984). L'expression de la force de traînée obtenue conduit à une dépendance du taux de déformation critique de scission avec la masse molaire M en $M^{-2} \ln(M)$. D'après ces auteurs, l'ensemble de données de la littérature (Odell et Keller, 1986, Nguyen et Kausch, 1992) se conforme à cette loi. Ils ont aussi constaté qu'elle était particulièrement bien respectée et semblait universelle. D'après Vanapalli *et al.* (2006), les expériences de dégradation annoncées en régime laminaire sont en fait perturbées par des effets inertiels même à faibles nombre de Reynolds. La dégradation des chaînes obéit alors à un mode de dégradation similaire à celui identifié en écoulement inertiel par Vanapalli *et al.* (2006) et basé sur la cascade de Kolmogorov.

1.5. Caractérisation expérimentale de la dégradation

1.5.1. Localisation et quantification des phénomènes de dégradation

Les articles cités précédemment ont souligné les conditions différentes de dégradation rencontrées en écoulement élongationnel permanent (*Quasi Steady State Flow*: QSSF) et en écoulement élongationnel transitoire (*Fast Transition Flow*: FTF). Dans cette partie, nous allons plus particulièrement nous intéresser à la caractérisation expérimentale et quantitative des phénomènes de dégradation dans ces deux types d'écoulement. Pour ce faire, nous allons nous appuyer sur les travaux menés par Hunkeler *et al.* (1996). Ces auteurs ont en effet fait circuler des solutions diluées de polymères identiques, à température constante, dans des écoulements élongationnels permanent et transitoire de même géométrie (Hunkeler *et al.*, 1996). Pour y parvenir, ils ont utilisé un système de jets opposés (écoulement permanent) dont une partie est amovible et laisse place à un système de jet simple avec une contraction (écoulement transitoire). Ce dispositif permet aussi de mesurer la biréfringence.

Des exemples de profils de biréfringence obtenus avec une solution de 1,0 g.L⁻¹ de polystyrène dans la décaline en écoulements transitoire et permanent sont présentés sur la Figure 28 pour un même débit. Les courbes montrent clairement que l'intensité de la biréfringence est plus élevée et plus localisée dans l'écoulement présentant un point de stagnation. Dans cet écoulement permanent, en effet, la zone proche du point de stagnation donne lieu à un fort étirement des chaînes alors que dans le reste de l'écoulement, les chaînes ne sont quasiment pas orientées. En revanche, l'écoulement transitoire oriente quasiment toutes les chaînes, mais de façon plus modérée.

Figure 28 : Profils de biréfringence pour une solution de PS ($M_w = 4 \times 10^6$ g.mol⁻¹), en fonction de la distance verticale à partir du centre de l'orifice. Les profils relatifs aux écoulements stationnaire (■) et transitoire (▲) ont été enregistrés à un débit de 85,7 mL.min⁻¹ (Hunkeler *et al.*, 1996).

En supposant que la biréfringence est représentative de l'énergie accumulée par les liaisons covalentes de la chaîne macromoléculaire, Hunkeler *et al.* (1996) déduisent un diagramme, représenté sur la Figure 29, montrant que la proportion de chaînes pouvant se dégrader, c'est-à-dire ayant accumulé localement plus d'énergie que l'énergie d'une liaison covalente C-C, est beaucoup plus importante en écoulement transitoire (80 %) qu'en écoulement permanent (0,5 %).

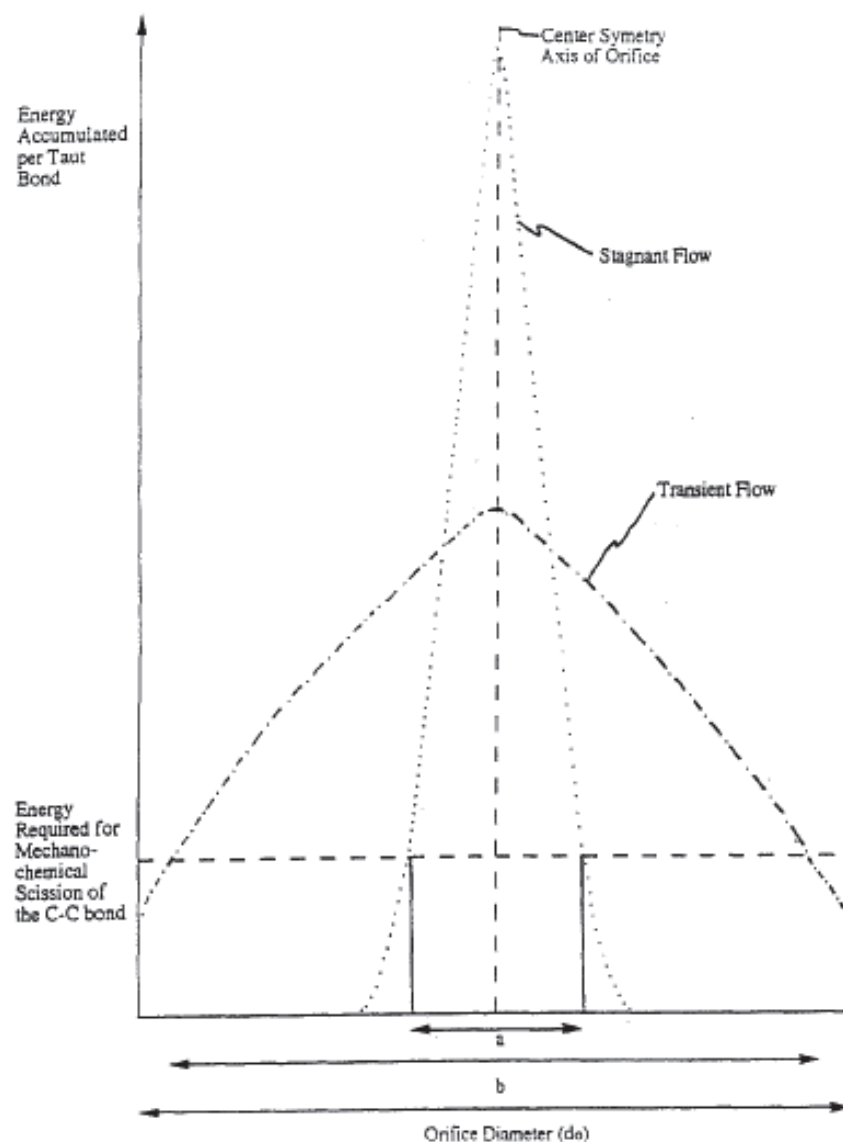


Figure 29 : Diagramme donnant le nombre de molécules pouvant être dégradées en écoulement transitoire et stationnaire déduit de profil de biréfringence (Hunkeler *et al.*, 1996).

Plusieurs données expérimentales viennent aussi conforter cette analyse et montrent qu'un écoulement transitoire dégrade systématiquement plus de chaînes qu'un écoulement permanent pour un taux de déformation identique (Odell et Keller, 1986, Nguyen, 2001).

1.5.2. Caractérisation des masses molaires après dégradation

Dans un écoulement stationnaire, les mesures de biréfringence ont montré l'existence de deux pics, correspondant à deux familles de masse molaire, dès le premier passage de la solution de polymères : le pic de forte amplitude caractérisant la solution initiale et l'autre, de très faible amplitude, caractérisant les chaînes dégradées. La masse molaire des chaînes dégradées est deux fois plus faible que celle des chaînes non-dégradées, montrant que la scission des chaînes se produit en leur milieu [*cf* Figure 30] (Odell et Keller, 1986). Ce résultat confirme que la contrainte est maximale au centre de la chaîne lors de son étirement dans un écoulement élongationnel permanent. Lors des passages successifs suivants, le pic de biréfringence correspondant à la masse molaire de la solution initiale disparaît progressivement au profit de celui correspondant aux chaînes dégradées.

Figure 30 : Distribution des masses molaires dérivées de la biréfringence au cours du temps de dégradation en écoulement stationnaire (Odell et Keller, 1986).

Par ailleurs, des mesures en chromatographie par perméation de gel [*cf* Figure 31], obtenues après dégradation mécanique de solutions diluées de polymères en écoulement transitoire laminaire, ont confirmé que la rupture des chaînes de polymère a lieu au milieu, comme le montrent de nombreux travaux (Hunkeler *et al.*, 1996, Nguyen, 2001, Nguyen et Kausch, 1992). En effet, on constate que le second pic consécutif à la dégradation correspond à la moitié de la masse du produit non dégradé.

Figure 31 : Distribution des masses molaires d'une solution diluée de PS ($8,5 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$) / décaline ($I_p > 1,02$) après passage dans un écoulement FTF. Les courbes représentent la solution non dégradée (—), la solution après passage à un taux de déformation de $3,73 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ (\cdots) ; $3,24 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ (— —) ; $2,12 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ (— —) (Hunkeler *et al.*, 1996).

Des caractérisations de masse molaire après dégradation mécanique en écoulement transitoire turbulent ont également été menées dans le cadre d'études sur la réduction de traînée. Ainsi, des mesures de chromatographie par exclusion stérique ont été réalisées sur des échantillons de polystyrène dissous dans du chloroforme ($c = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$ et $M_w = 9 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$) après dégradation dans une contraction brusque : $\Delta P = 81 \text{ atm}$ et $Re = 730\,000$ (Merill et Horn, 1983). Comme le montre la Figure 32, l'échantillon dégradé a une distribution de masse qui présente un pic centré sur $M_w = 4,5 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$, qui montre que la scission des macromolécules a lieu près du centre de la chaîne ; ces résultats ont été confirmés par d'autres travaux de ces mêmes auteurs (Horn et Merill, 1984).

Plus récemment, de telles conclusions ont été confirmées en écoulement rhéométrique turbulent. La scission d'une macromolécule de masse M en deux segments de masse $M/2$ a en effet été observée pour des polymères linéaires (POE, PAM et guar) ainsi que pour l'ADN, de structure hélicoïdale (Choi *et al.*, 2002, Hong *et al.*, 2010, Lim *et al.*, 2007). En résumé, le scénario de coupure en 2 segments de même longueur semble bien établi en régime dilué.

Figure 32: Chromatographes du polystyrène de masse $M_w = 900\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ avant et après dégradation dans un écoulement élongationnel turbulent: (■■■■) échantillon non dégradé, (—) échantillon dégradé, indice de scission = 0,37 (Merill et Horn, 1983).

1.6. Effet de la qualité de solvant

En écoulement stationnaire, l'exposant k de la dépendance en masse du taux de déformation critique de scission est égal à 2 quelle que soit la nature du solvant. La chaîne étant complètement étirée par l'écoulement la qualité de solvant devient moins influente. Dans la littérature, l'effet de la qualité de solvant a été principalement étudié lors de la dégradation mécanique d'une solution diluée de polymères en écoulement transitoire. Dans cette partie, nous intéresserons alors à l'effet de solvant en écoulement élongationnel transitoire.

Harrington et Zimm (1965) se sont intéressés à l'étude de la dégradation d'une solution diluée de PS ($M_w = 10,4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$) en bon (toluène) et mauvais solvant (méthyléthylcétone) soumise à un écoulement transitoire laminaire. Après un passage dans un capillaire, le taux de dégradation et la contrainte ont notamment été déterminés. Les courbes représentant ces résultats montrent clairement qu'il faut appliquer une contrainte plus élevée pour une solution diluée de polymères en bon solvant pour obtenir le même taux de dégradation. La dégradation mécanique d'une solution diluée du polystyrène serait ainsi favorisée en mauvais solvant.

Figure 33 : Taux de dégradation en fonction de la force de traction moyenne après 1 passage dans un capillaire : ○ polystyrène + méthyléthylcétone (mauvais solvant), ● polystyrène + toluène (bon solvant) (d'après Harrington et Zimm, 1965).

Des résultats similaires ont été obtenus par d'autres auteurs dans des travaux présentés dans le tableau récapitulatif ci-dessous :

Auteurs	Polymère	Ecoulement	Qualité de solvant		Conclusion
			Bon	Mauvais	
Zakin et Hunston (1978)	Polystyrène (PS)	Turbulent	Benzène, Toluène	Mélange Toluène et isooctane	Le polymère se dégrade plus en mauvais solvant
Huston et Zakin (1980)					
Merill et Leopairat (1980)	Poly(styrène sulfonate) de sodium (SPSS)	Elongationnel	Eau	Eau en présence de chlorure de sodium (NaCl)	Le polymère se dégrade plus en présence de NaCl

Tableau 8 : Récapitulatif des études publiées sur l'effet de la qualité du solvant sur la dégradation : conditions expérimentales et conclusions.

Dans le cadre d'une étude expérimentale sur le phénomène de réduction de traînée (drag reduction), Moussa *et al.* (1993) ont utilisé un polyisobutylène (PIB) de haut poids moléculaire ($3,8 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$) introduit à hauteur de $0,2 \text{ g.L}^{-1}$ dans du cyclohexane (bon solvant) ou dans du toluène (mauvais solvant). Ils ont fait s'écouler à différents débits ces solutions à travers un rhéomètre capillaire et comparé leurs réponses après un et deux passages [*cf.* Figure 34]. Ils ont constaté que le PIB en bon solvant perdait 20 % d'efficacité alors qu'en mauvais solvant la perte atteignait 60 %. Ces observations concernent les conditions de bas Reynolds. Aux forts nombres de Reynolds, la tendance s'inverse. D'après les auteurs, la dégradation mécanique serait favorisée en mauvais solvant à faibles nombres de Reynolds par la présence d'enchevêtrements intramoléculaires qui constitueraient des points de scission préférentielle. Aux forts nombres de Reynolds, la dégradation serait privilégiée en bon solvant avec une coupure essentiellement centrale. Des analyses chromatographiques ont été menées mais restent difficiles à interpréter.

Figure 34 : Graphe représentant le facteur de friction de Fanning obtenu après un passage (symbole vide) et deux passages (symbole plein) en fonction du nombre de Reynolds pour une solution de PIB $c = 0,20 \text{ g.L}^{-1}$ dans différents solvants (Moussa *et al.*, 1993).

En écoulement transitoire, une étude vient nuancer les précédentes observations (Merill et Horn, 1987). Ces auteurs ont étudié la dégradation de polystyrène dissous dans un mélange chloroforme et méthanol en écoulement laminaire transitoire, en faisant varier le rapport massique chloroforme / méthanol afin de changer la qualité de solvant. Le chloroforme est en effet considéré comme un bon solvant et un mélange chloroforme/méthanol contenant ~75 % de chloroforme comme un mauvais solvant (Horn et Merrill, 1987). Les résultats montrent que la rupture des chaînes de PS n'est pas affectée par la qualité du solvant. Pour Horn et Merrill (1987), l'écart entre les résultats obtenus avec chloroforme et ceux obtenus avec des mélanges chloroforme/méthanol n'est pas significatif et est compris dans la barre d'erreur.

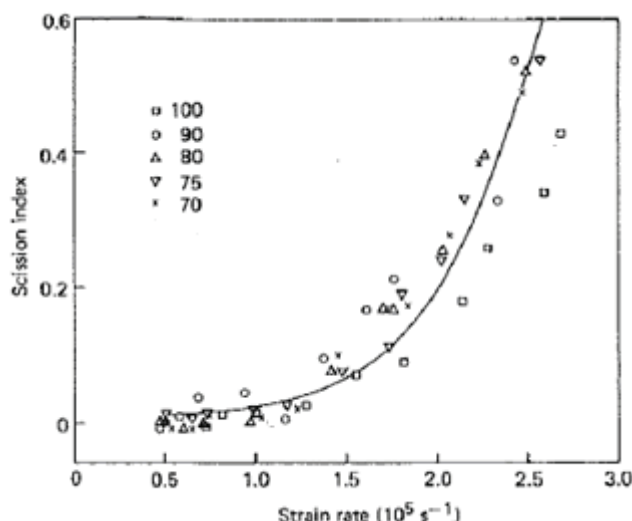


Figure 35 : Indice de scission, $\sigma = \frac{\bar{M}_n^0}{\bar{M}_n} - 1$, en fonction du taux de déformation pour des solutions diluées

de polystyrène dans des mélanges chloroforme/méthanol à différents pourcentages massiques en chloroforme (d'après Merrill et Horn (1987)).

Les résultats obtenus par Nguyen et Kausch (1990) confirment la conclusion de Merrill et Horn (1987) : la qualité du solvant n'aurait pas d'influence sur la dégradation mécanique des chaînes polymères. C'est ce que montre la Figure 36 tirée de ces travaux, qui représente la distribution des masses molaires d'une solution diluée de polystyrène en bon solvant (1-méthyl-naphthalène) et mauvais (décaldène) solvant après dégradation. Les conditions expérimentales choisies ont permis d'étudier la dégradation mécanique de solutions de PS isovisqueuses dans deux solvants différents. Les résultats montrent que l'influence apparente de la qualité du solvant pourrait être due en fait à des effets de viscosité et non à la qualité de solvant. Ces résultats montrent aussi qu'en écoulement transitoire, le scénario de scission en milieu de chaîne est valide, tant en bon qu'en mauvais solvant.

Figure 36 : Distribution des masses molaires pour un échantillon de polystyrène ($M_w = 1,03 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1,017$) après dégradation dans de la décaline (-) et 1-méthyl-naphthalène (- - -) (Nguyen et Kausch, 1990).

L'effet de la qualité de solvant sur la dégradation d'une solution diluée en écoulement transitoire a aussi été étudié théoriquement dans le cas des solutions diluées de polymères. Citons les travaux théoriques de Rabin qui, partant d'une hypothèse de conformation de chaîne isolée en écoulement élongationnel transitoire, a exprimé théoriquement la dépendance en masse du taux de déformation critique de scission $\dot{\epsilon}_f$.

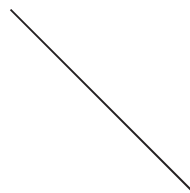


Figure 37 : Schéma du scénario de scission d'une macromolécule en écoulement transitoire (d'après Odell *et al.* (1990), Rabin (1988)).

Rabin (1988) a déterminé une expression de la relation entre le taux de déformation critique nécessaire à la rupture d'une chaîne macromoléculaire $\dot{\epsilon}_f$ et le rayon de giration R_g de cette chaîne :

$$\dot{\epsilon}_f \approx R_g^{-2} \quad \text{Équation 38}$$

Le rayon de giration étant une fonction puissance de la masse molaire :

$$R_g \approx M^{\nu} \quad \text{Équation 39}$$

avec $\nu = 0,5$ en mauvais solvant, $\nu = 0,6$ en bon solvant (Flory, 1969),

l'exposant k de la loi $\dot{\epsilon}_f \approx M^{-k}$ serait égal à 1 en mauvais solvant et 1,2 en bon solvant, ce qui serait en accord avec une dégradation plus efficace en bon qu'en mauvais solvant.

Les solutions diluées de polymère ont aussi été dégradées sous agitation très forte induite par des appareils de type mixeur. Dans ce type d'écoulement élongationnel turbulent, il a été montré très majoritairement que la dégradation est favorisée en mauvais solvant (Johnson et Price, 1960, Rodriguez et Winding, 1959, Zakin et Hunston, 1978). A notre connaissance, seul Nakano *et al.* affirment le contraire en 1975 lors de l'étude de la dégradation du polystyrène et du polyméthacrylate de méthyle dans différents solvants (Nakano et Minoura, 1975a, Nakano et Minoura, 1975b).

En conclusion, les résultats issus de la littérature sont contradictoires, certains auteurs affirment que, pour des nombres de Reynolds faibles ou modérés, la dégradation d'une solution diluée de polymères est favorisée en mauvais solvant, tandis que d'autres, moins nombreux, affirment le contraire, ou encore que la dégradation est indépendante de la qualité du solvant.

1.7. Effets de la dégradation sur les propriétés rhéologiques

Dans le cadre d'études à visée applicative dans le domaine pétrolier, Moan et Omari (1992) se sont intéressés à la dégradation mécanique de solutions diluées de polymères dans des écoulements du type de ceux rencontrés dans le réservoir. Il a été montré que la dégradation d'une solution diluée de HPAM dans un milieu poreux est due au caractère principalement élongationnel de l'écoulement dans les régions convergentes situées à l'entrée des pores. Une évolution des viscosités apparentes en fonction du nombre de passages N dans le milieu poreux a été observée par ces auteurs. La Figure 38 met en évidence que, dès les premiers passages, la dégradation est importante, et atteint une valeur quasi constante après un nombre de passages élevé (Moan et Omari, 1992).

Figure 38 : Viscosité relative en fonction du nombre de passage à travers une membrane nucléopore (3* μm) : (o) taux de déformation de 14 600 s^{-1} , (Δ) taux de déformation de 11 700 s^{-1} (Moan et Omari, 1992).

Cette étude comprend également l'analyse de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ et du coefficient de Huggins, k_H , des solutions dégradées [cf. Tableau 9].

Milieu poreux	Taux de cisaillement (s^{-1})	$[\eta]$ ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	k_H	M_w (10^6 g.mol^{-1})
Membranes nucléopores (5 μm)	6 000	2 960	0,44	
	7 000	2 630	0,77	9,3
	9 000	2 400	0,86	8,5
	15 000	2 110	1,15	
Membranes nucléopores (3 μm)	11 700	2 500	0,70	10,0
	14 600	2 070	0,92	10,0

Solution de polymères non dégradée : $[\eta] = 3\,900 \text{ g.cm}^{-3}$, $k_H = 0,95$, $M_w = 12 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$

Tableau 9 : Caractéristiques moléculaires et hydrodynamiques des solutions diluées de polyacrylamide après passage à travers un milieu poreux (d'après (Moan et Omari, 1992)).

Ces résultats montrent que la dégradation en milieu poreux conduit à une diminution de la viscosité intrinsèque et une augmentation du coefficient de Huggins. Une des explications proposées est que les fragments dégradés présentent nombre de radicaux libres qui s'associent pour former un polymère ramifié. De tels mécanismes ont également été proposés pour expliquer le comportement rhéologique de solutions diluées et semi-diluées de POE soumises à différents protocoles d'agitation (Bossard *et al.*, 2010, Duval et Sarazin, 2003). Signalons que les formulations utilisées en EOR contiennent des additifs anti-radicalaires qui devraient limiter ce phénomène de recombinaison sur champ.

En résumé :

L'étude de la dégradation mécanique de solutions diluées de polymères en écoulement élongationnel a fait l'objet de nombreux travaux. La plupart de ces études a été menée en vue de déterminer le taux de déformation à partir duquel la scission des chaînes macromoléculaires se produit. Les résultats de la littérature montrent qu'il existe une relation entre ce taux de déformation critique nécessaire à la scission et la masse molaire moyenne en poids M , de type loi de puissance :

$\dot{\epsilon}_f \approx M^{-k}$, dont l'exposant k dépend à la fois de la nature (stationnaire ou transitoire) et du régime (laminaire ou turbulent) de l'écoulement élongationnel.

Le mécanisme de dégradation d'une solution de polymères est relativement bien compris en régime laminaire :

en écoulement permanent : la valeur de l'exposant $k \sim 2$ est bien établie et la rupture d'une chaîne isolée en son centre lorsqu'elle est complètement dépliée fait l'unanimité ;

en écoulement transitoire : la valeur de l'exposant k est encore discutée, même si une valeur $k \sim 1$ est souvent rencontrée. Le mécanisme de dégradation est cependant plus complexe et pourrait dépendre des interactions hydrodynamiques, de la qualité du solvant ou encore de l'action du pré-cisaillement. Le scénario de scission de la chaîne en son milieu semble également valide.

La dégradation mécanique d'une solution diluée de polymères en écoulement turbulent a été surtout étudiée dans le cadre des phénomènes de réduction de traînée. Ces travaux ont montré que, comme en régime laminaire, la scission a vraisemblablement lieu au centre de la chaîne. Par ailleurs, en écoulement transitoire turbulent, la relation entre le taux de déformation critique nécessaire à la scission et la masse molaire moyenne serait identique à celle en écoulement laminaire : $\dot{\epsilon}_f \approx M^{-1}$, cependant plus récemment, une loi en $M^{-2} \ln(M)$ a été obtenue, sur une large plage de nombre de Reynolds. Cette loi est valable aussi bien en écoulement permanent que transitoire.

L'effet de la qualité de solvant sur la dégradation mécanique de solutions de polymères a fait également l'objet de quelques travaux, mais les conclusions sont contradictoires, certains auteurs affirment que la dégradation est favorisée en mauvais solvant, tandis que d'autres affirment le contraire, ou bien encore que la dégradation est indépendante de la qualité du solvant.

Enfin, les effets de la dégradation mécanique sur les propriétés rhéologiques de solutions diluées de polymères ont fait l'objet d'un certain nombre de travaux expérimentaux. Ces travaux montrent clairement un effet de la dégradation sur les propriétés rhéologiques des solutions.

2. Dégradation mécanique de solutions diluées de poly(oxyde d'éthylène) : étude expérimentale

Cette partie est consacrée à l'étude de la dégradation mécanique de solutions diluées de poly(oxyde d'éthylène) dans des conditions d'écoulement élongationnel laminaire et inertiel. Les résultats s'articulent autour de quatre points :

influence de la masse molaire par l'identification de l'exposant k de la loi de puissance, $\dot{\epsilon}_f \approx M^{-k}$ présentée dans la partie bibliographie ;

effet de la qualité de solvant : dépendance en masse de la vitesse caractéristique du seuil de dégradation selon le solvant utilisé ;

investigation expérimentale du scénario de scission des chaînes de poly(oxyde d'éthylène) ;

conséquences de la dégradation sur les propriétés rhéologiques des solutions diluées et plus particulièrement sur leurs propriétés élongationnelles.

2.1. Influence de la masse molaire sur la dégradation

L'influence de la masse molaire sur la dégradation est mise en évidence par la relation entre la vitesse caractéristique du seuil de dégradation U_d et la masse molaire en poids du polymère M_w . Des solutions de POE de différentes masses molaires, 1,2, 4 et 7×10^6 g.mol⁻¹, préparées à différentes concentrations sont dégradées dans le système API (écoulement transitoire de contraction brusque) en suivant le protocole présenté dans la Partie 1 du manuscrit. Après chaque sollicitation mécanique imposée, la viscosité newtonienne en cisaillement de la solution est mesurée par l'AR 2000 et comparée à celle de la solution non dégradée. Lorsque la perte de viscosité est égale à 10 %, nous considérons que le seuil de dégradation est atteint.

La connaissance de la vitesse caractéristique de la sollicitation mécanique nécessaire pour atteindre ce seuil de dégradation, appelée U_d , permet de calculer le nombre de Reynolds et ainsi d'en déduire le régime de l'écoulement au seuil de dégradation. Tous les résultats sont regroupés dans le Tableau 10 :

	$c = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$			$c = 0,6 \text{ g.L}^{-1}$			$c = 0,75 \text{ g.L}^{-1}$		
	c/c^*	U_d (m.s ⁻¹)	Re	c/c^*	U_d (m.s ⁻¹)	Re	c/c^*	U_d (m.s ⁻¹)	Re
POE 1x10 ⁶ g.mol ⁻¹	0,2	40	32 300	0,3	38,7	30 700	0,3	37,6	26 000
POE 2x10 ⁶ g.mol ⁻¹	0,3	19	9 300	0,3	18,9	9 000	0,4	19,9	7 300
POE 4x10 ⁶ g.mol ⁻¹	0,5	8,9	3 200	0,6	7,3	3 400			
POE 7x10 ⁶ g.mol ⁻¹	0,6	5,1	1 500	0,8	4,9	1 530	0,9	4,1	1 090

Tableau 10 : Vitesse caractéristique seuil U_d et nombre de Reynolds correspondant au début de la dégradation mécanique pour des solutions diluées de POE.

Ce tableau montre que la vitesse caractéristique du seuil de dégradation décroît lorsque la masse molaire croît. La Figure 39 met en évidence qu'il est possible d'ajuster l'ensemble des résultats à l'aide d'une loi puissance : $U_d \approx M_w^{-k}$, comme suggéré dans la littérature.

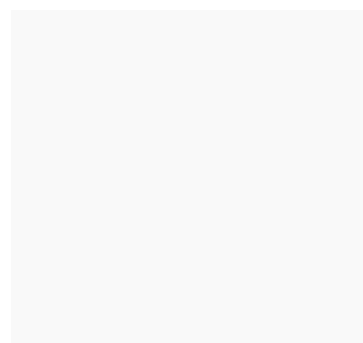


Figure 39 : Vitesse caractéristique du seuil de dégradation U_d en fonction de la masse molaire en poids M_w pour des solutions diluées de POE en écoulement transitoire inertiel et laminaire (système API).

Les valeurs de l'exposant k pour les différentes concentrations étudiées sont les suivantes :

Concentration (g.L ⁻¹)	Exposant k
0,50	$k = 1,10$
0,60	$k = 1,06$
0,75	$k = 1,14$

Tableau 11 : Valeurs de l'exposant k pour des solutions de POE dégradées en écoulement de contraction brusque (système API).

La loi de puissance trouvée ici est donc $U_d \approx M_w^{-1.1 \pm 0.1}$. La valeur de l'exposant k est en accord avec celle obtenue dans la littérature par Nguyen *et al.* (1988) en écoulement transitoire laminaire, ce qui tendrait à montrer que la dépendance en masse de la vitesse caractéristique du seuil de dégradation est indépendante du régime d'écoulement et que l'exposant k de la loi de

puissance est égal à 1. Ces résultats sont d'ailleurs confirmés par des études de dégradation du polystyrène en écoulement transitoire à des nombres de Reynolds compris entre 2 000 et 20 000 (Nguyen et Kausch, 1991).

La dégradation d'une solution diluée du poly(oxyde d'éthylène) a été aussi étudiée en écoulement rhéométrique à l'aide du rhéomètre à contrainte imposée AR 2000 équipé de géométries Taylor – Couette. Comme avec le système API, la viscosité newtonienne en cisaillement de la solution est mesurée après chaque sollicitation mécanique imposée. Si la perte de viscosité est égale à 10 %, la vitesse imposée correspondante est alors considérée comme la vitesse caractéristique du seuil de dégradation U_d . Les résultats [cf. Figure 40] montrent que la vitesse U_d suit une loi de puissance du type $U_d \approx M_w^{-1,3 \pm 0,1}$. Nous retrouvons sensiblement le même exposant que celui obtenu avec le système API.

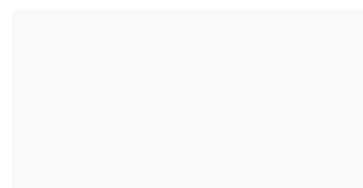


Figure 40 : Vitesse caractéristique du seuil de dégradation U_d en fonction de la masse molaire en poids M_w pour des solutions diluées de POE en écoulement rhéométrique (AR2000).

Si le système API est conçu pour permettre de dégrader des solutions de polymères, en revanche l'AR 2000 n'a pas cette destination, et il convient d'étudier les conditions nécessaires à l'observation de la dégradation mécanique des solutions diluées de POE avec le rhéomètre AR 2000.

En traçant le couple en fonction de la vitesse de cisaillement [cf. Figure 41], il apparaît deux régimes : un régime laminaire, à faibles vitesses de sollicitation, et un régime inertiel, à plus grandes vitesses, pour lequel on observe une croissance plus marquée du couple avec la vitesse de cisaillement, due à une dissipation énergétique accrue. Ces régimes sont séparés par une vitesse critique correspondant à un nombre de Reynolds critique de l'ordre de $1,8 \text{ m.s}^{-1}$ pour la solution étudiée.

Figure 41 : Représentation graphique du couple en fonction de la vitesse moyenne imposée pour une solution diluée de POE $4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ ($c = 750 \text{ ppm}$).

Une solution de POE $4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ à $c = 0,75 \text{ g.L}^{-1}$ a été soumise pendant 5 minutes à deux vitesses différentes comprises dans ces deux régimes : $U = 0,4 \text{ m.s}^{-1}$ et $U = 5,5 \text{ m.s}^{-1}$. Comme le montre la Figure 42, une perte de viscosité par rapport à la solution native, attribuée à une dégradation mécanique de la solution, n'est observée que lorsque la vitesse de la sollicitation mécanique est comprise dans le domaine inertiel. Il faut noter qu'une augmentation du temps de sollicitation ne modifie pas ces résultats, tant sur le plan qualitatif que quantitatif.

a)

b)

Figure 42 : Viscosité en fonction du cisaillement en fonction du taux de cisaillement d'une solution diluée de POE $4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ ($c = 0,75 \text{ g.L}^{-1}$) :

a) mesure après sollicitation pendant 5 min à $U = 0,4 \text{ m.s}^{-1}$: ■ solution non dégradée, ● solution après sollicitation mécanique

b) mesure après sollicitation pendant 5 min à $U = 5,5 \text{ m.s}^{-1}$: ■ solution non dégradée, ● solution après sollicitation mécanique.

Il convient de souligner que les vitesses caractéristiques du seuil de dégradation (définies précédemment) sont supérieures aux vitesses critiques caractérisant la frontière entre les deux régimes d'écoulement [cf. Tableau 12]. Les nombres de Reynolds critiques très faibles comparés à ceux mesurés pour une conduite cylindrique sont attribués au fait qu'en géométrie Couette, les effets inertiels apparaissent à des taux de cisaillement plus faibles (Guyon *et al.*, 2001).

De plus, la détermination du nombre de Taylor confirme que la dégradation a lieu en régime turbulent. En effet, pour chaque solution dégradée au seuil de dégradation, la valeur de ce nombre adimensionnel est supérieure à la valeur critique de 1712, caractérisant l'apparition des premières instabilités de Taylor- Couette dues à la transition vers un écoulement turbulent (Guyon *et al.*, 2001).

	U_{critique} (m.s ⁻¹)	U_d (m.s ⁻¹)	Re_{critique}	Re_d	Ta_d
POE 2x10 ⁶ g.mol ⁻¹	2,4	6,5	330	890	210300
POE 4x10 ⁶ g.mol ⁻¹	1,8	2,6	200	620	23900
POE 7x10 ⁶ g.mol ⁻¹	1,0	1,5	95	135	4840

Tableau 12 : Vitesse critique U_{critique} , vitesse caractéristique du seuil de dégradation U_d , nombres de Reynolds et de Taylor associés, pour des solutions aqueuses de POE à $c = 0,75$ g.L⁻¹.

D'après ces résultats, pour qu'une telle dégradation se manifeste dans le rhéomètre AR 2000, il faut que des effets inertiels soient présents. Ceux-ci conduisent en effet à l'existence localement de composantes en élongation dues à la présence de très nombreux tourbillons, qui étirent très fortement les chaînes et facilitent ainsi leur rupture. Ainsi, le développement de composantes en élongation engendrées par l'existence de structures tourbillonnaires complexes est très vraisemblablement à l'origine de la dégradation mécanique des chaînes de polymères, ce qui pourrait expliquer que la dépendance en masse de la vitesse U_d obtenue avec le rhéomètre AR 2000 soit identique à celle obtenue en écoulement élongationnel transitoire avec le système API.

2.2. Effet de la qualité de solvant

Les essais ont été réalisés avec le système API en utilisant comme solvant un mélange Glycérine/Eau dont les ratios massiques sont 60/40, 40/60 et 20/80. D'après la Partie 1, la présence de glycérine diminue la qualité du solvant. Un mélange eau/glycérine est considéré comme un solvant θ pour le poly(oxyde d'éthylène) (solvant Glycérine/Eau 40/60 : $[\eta] \sim M^{-0,5}$ et $k_H \sim 1$). En revanche, l'eau est considéré comme un bon solvant pour le POE (solvant eau : $[\eta] \sim M^{-0,7}$ et $k_H \sim 0,3$)

Dans un premier temps, les solutions de POE ont été préparées dans un mélange Glycérine/Eau à une concentration de 0,75 g.L⁻¹. Comme précédemment, la vitesse caractéristique du seuil de dégradation a été déterminée en fonction de la masse molaire en poids. D'après la Figure 43, une loi de puissance du type $U_d \approx M_w^{-k}$ a été obtenue, d'exposant k égal à 1,4. Ces résultats

montrent que la présence de glycérine augmente l'exposant k , ce qui tendrait à accréditer la thèse qu'un mauvais solvant favorise la dégradation mécanique.

Figure 43 : Vitesse caractéristique du seuil de dégradation U_d en fonction de la masse molaire en poids M_w pour des solutions diluées de POE $c = 0,75 \text{ g.L}^{-1}$ en écoulement de contraction brusque (système API) : ▲ bon solvant (eau) et écoulement turbulent, ● mauvais solvant (glycérine/eau 60/40) en écoulement laminaire.

Il convient de remarquer que ces essais ont été réalisés avec une quantité importante de glycérine ajoutée, conduisant à une augmentation de la viscosité des solutions, ce qui a pour effet de rendre l'écoulement laminaire. L'effet du solvant sur la dégradation a été aussi étudié en écoulement turbulent en diminuant la quantité de glycérine dans le mélange eau / glycérine.

Les vitesses caractéristiques du seuil de dégradation U_d et les nombres de Reynolds associés, présentés dans le Tableau 13, ont permis d'établir la dépendance en masse de la vitesse U_d [cf. Figure 44] pour différentes qualités de solvant. Ces résultats mettent à nouveau en évidence que le mauvais solvant favorise la dégradation mécanique aussi bien en écoulement laminaire qu'inertiel.

	Eau		Glycérine / Eau 20/80		Glycérine / Eau 40/60	
	$U_d (\text{m.s}^{-1})$	Re	$U_d (\text{m.s}^{-1})$	Re	$U_d (\text{m.s}^{-1})$	Re
POE $1 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$	38,7	30 700	38,3	30 500	30,4	24 000
POE $2 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$	18,9	9 000	18,2	8 000	10,8	2 900
POE $4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$	8,9	3 400	7,4	2 500	3,5	900
POE $7 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$	4,9	1 530	4	650		

Tableau 13 : Vitesse caractéristique du seuil de dégradation U_d et nombre de Reynolds associé caractérisant le début de la dégradation mécanique de solutions de POE diluée à $c = 0,6 \text{ g.L}^{-1}$ dans des solvants de différentes qualités.

Figure 44 : Vitesse caractéristique du seuil de dégradation U_d en fonction de la masse molaire en poids M_w pour des solutions diluées de POE $c = 0,6 \text{ g.L}^{-1}$ en écoulement transitoire turbulent (système API) : ■ bon solvant (eau), mauvais solvant (glycérine/eau) : ● ratio 20/80 ▲ ratio 60/40.

La littérature a mis en évidence que cette conclusion n'était valable que pour des nombres de Reynolds faibles ou modérés, tandis qu'à des nombres de Reynolds élevés, de plusieurs dizaines de mille, la dégradation mécanique était favorisée en bon solvant (Moussa *et al.* 1993). Les résultats que nous avons obtenus sont donc simplement dus au fait que les nombres de Reynolds caractéristiques des écoulements imposés dans notre travail sont faibles, et ne permettent pas de mettre en évidence un autre régime de dégradation.

Afin d'étudier l'influence éventuelle de la viscosité du solvant sur ces résultats, nous avons, comme proposé par Nguyen et Kausch (1990), déterminé la dépendance du produit de la viscosité et de la vitesse U_d en fonction de la masse molaire en poids du polymère [*cf.* Figure 45].

Figure 45 : Produit de la viscosité et de la vitesse caractéristique du seuil de dégradation U_d en fonction de la masse molaire en poids M_w pour des solutions diluées de POE $c = 0,6 \text{ g.L}^{-1}$ en écoulement transitoire turbulent (système API) : ■ bon solvant (eau), mauvais solvant (glycérine/eau) : ● ratio 20/80 ▲ ratio 60/40.

Comme le montre le Tableau 14 ci-dessous, l'exposant k de la loi de puissance $\eta U_d \approx M_w^{-k}$ dépend toujours de la quantité de glycérine ajoutée et donc de la qualité du solvant. Ces résultats, qui intègrent l'effet de viscosité, confirment donc les résultats précédents : plus le solvant est mauvais, plus la dégradation mécanique est aisée.

Solvant	Exposant k
eau	$k = 0,62$
glycérine / eau 20/80	$k = 0,80$
glycérine / eau 40/60	$k = 1,40$

Tableau 14 : Valeurs de l'exposant k pour des solutions de POE dégradées ($c = 0,60 \text{ g.L}^{-1}$) lors d'un écoulement transitoire turbulent (système API).

D'après la littérature, l'influence de la qualité de solvant pourrait être attribuée à l'existence d'enchevêtrements intramoléculaires dans des conditions de mauvais solvant ; la portion de chaîne située entre deux enchevêtrements pourrait s'étirer suffisamment pour conduire à la rupture de la liaison Carbone – Carbone (Merrill et Leopairat, 1980). Ce mécanisme de dégradation s'accompagnerait d'une scission aléatoire des chaînes et non d'une scission en milieu leur comme en bon solvant. Nous n'avons pu malheureusement valider une telle hypothèse avec les techniques expérimentales utilisées dans ce travail de thèse.

2.3. Scénario de scission

Le scénario de scission d'une solution diluée de POE a été étudié pour des solutions diluées de POE 2×10^6 g.mol⁻¹ de concentration égale à 0,75 g.L⁻¹, à l'aide du dispositif de mesure SEC/MALLS. Les conditions d'utilisation de SEC/MALLS vont permettre de caractériser des solutions dégradées en écoulement transitoire turbulent (système API). Dans un premier temps, la solution non dégradée a été analysée et les caractéristiques suivantes ont été obtenues [cf. Tableau 15].

M_n (g.mol ⁻¹)	M_w (g.mol ⁻¹)	I_p	R_g (nm)	R_H (nm)	$[\eta]$ (g.cm ⁻³)	M_w^* (g.mol ⁻¹)
0,9x10 ⁶	1,6x10 ⁶	1,8	110	55	775	2x10 ⁶

*: donnée fournisseur

Tableau 15 : Caractéristiques d'une solution non dégradée de POE par triple détection.

La valeur de la masse molaire en masse est un peu inférieure à celle donnée par le fournisseur, sans doute parce que Sigma Aldrich utilise une autre technique pour déterminer la masse molaire en poids de ses polymères. Le Tableau 16 ci-dessous récapitule les données relatives aux solutions diluées de POE 2×10^6 g.mol⁻¹ à 0,75 g.L⁻¹ dégradées en écoulement inertiel dans le dispositif API et analysées par triple détection :

Concentration (g.L ⁻¹)	Pression de dégradation (bar)	Vitesse U_d (m.s ⁻¹)	Durée (H) ou nombre de cycles	Perte de viscosité (%)
0,75	4,5	19,9	1	10
	4,5		7	23

Tableau 16 : Récapitulatif des solutions diluées de POE 2×10^6 g.mol⁻¹ dégradées en écoulement inertiel et analysées par triple détection.

La Figure 46 montre que le profil de distribution en masse de la solution dégradée après un passage dans le système API est proche de celui de la solution non dégradée même si nous remarquons une légère diminution du nombre de macromolécules de masses molaires élevées. Cette différence de distribution des masses molaires relevée par la triple détection n'est pas significative, un seul passage dans le système API n'est donc pas suffisant. En fait, nous avons constaté qu'il fallait réaliser au moins sept passages, correspondant à une perte de viscosité de 20 %, pour que la distribution des masses soit significativement affectée par la dégradation mécanique.

Figure 46 : Caractéristiques physico-chimiques des solutions de POE $2 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ ($\alpha_{\text{initiale}} = 0,75 \text{ g.L}^{-1}$) déterminées par SEC/MALLS/DRI/DV. En traits pleins : signal de diffusion de la lumière (MALLS) ; en pointillés : signal RID ; solution initiale (en bleu), solutions dégradées une fois avec le système API (en vert), 7 fois avec le système API (en rouge).

Après 7 passages, la masse molaire moyenne en poids est égale à $1,09 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ et son indice de polymolécularité est de 1,5 [cf. Tableau 17]. Les valeurs du rayon de giration, du rayon hydrodynamique et de la viscosité intrinsèque attestent qu'après 7 passages, la dégradation mécanique affecte significativement la solution diluée de POE : la différence entre ces grandeurs avant et après dégradation est de l'ordre de 20 % après 7 passages dans le système API. Comme le montre la Figure 46, la solution de POE $2 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ après 7 passages voit essentiellement leur nombre de macromolécules de fortes masses très significativement diminué et les petites macromolécules ne sont pas affectées par la dégradation. Ces résultats viennent confirmer ceux de la solution dégradée après un passage et sont en accord avec la loi de puissance en $1/M_w$ qui prévoit une vitesse caractéristique du seuil de dégradation plus petite pour une masse molaire élevée. Au seuil de dégradation, pour les solutions diluées, les conditions de dégradation de macromolécules de fortes masses sont atteintes en écoulement inertiel. Par conséquent, seules les macromolécules de fortes masses sont affectées par la dégradation et les petites restent intactes.

Echantillon	Perte de viscosité	M_n (g.mol ⁻¹)	M_w (g.mol ⁻¹)	I_p	R_g (nm)	R_H (nm)	$[\eta]$ (L ⁻¹ .g)
Initial		0,9x10 ⁶	1,60x10 ⁶	1,8	110	55	0,77
Après 1 passage dans API	10	0,86x10 ⁶	1,60x10 ⁶	1,7	102	55	0,78
Après 7 passages dans API	23	0,70x10 ⁶	1,09x10 ⁶	1,5	82	46	0,63

Tableau 17 : Masses molaires en poids M_w et en nombre M_n , rayon de giration, rayon hydrodynamique, indice de polymolécularité I_p , viscosité intrinsèque des échantillons avant et après dégradation.

Le scénario de scission peut être estimé à partir de l'indice de polymolécularité, M_w/M_n . Pour tout indice de polymolécularité initial I_{p0} inférieur ou égal à 11, Kotliar (1963) a montré par la méthode de Monte-Carlo qu'après dégradation mécanique un indice de polymolécularité égal à 2 caractérise une scission statistique des chaînes. Nos données expérimentales suggèrent que lors de la dégradation en écoulement transitoire (contraction brusque), la coupure de chaînes n'est pas aléatoire. Au vu des résultats présentés dans la partie bibliographique, il semblerait que le site de scission préférentielle soit le centre de la chaîne macromoléculaire (Merill et Horn, 1983, Nguyen et Kausch, 1992).

2.4. Conséquences de la dégradation mécanique sur les propriétés rhéologiques

Les solutions diluées de POE étudiées précédemment ont été dégradées mécaniquement : leur viscosité en cisaillement a diminué de 10 % par rapport à celle des solutions initiales. Les propriétés en élongation de ces solutions ont été évaluées et comparées à celles des solutions initiales non dégradées. Ces essais ont été réalisés à l'aide du dispositif microfluidique EVROC® présenté dans la Partie 1. Pour gagner en précision, un agent viscosifiant (sirop de sucre de canne) ne modifiant pas les propriétés élongationnelles a été ajouté à tous les échantillons après dégradation. Le ratio massique solution de POE / sirop de sucre est de 50/50. Nous avons ainsi étudié les propriétés rhéologiques des solutions de POE 4×10^6 g.mol⁻¹ à une concentration $c = 0,6$ g.L⁻¹, native et dégradée en écoulement inertiel à l'aide du système API.

Aux faibles taux d'élongation, le nombre de Trouton est égal à la valeur théorique de 4 valable pour un fluide newtonien en élongation plane [cf. Tableau 18], ce qui montre que la viscosité élongationnelle est affectée exactement de la même manière que la viscosité en cisaillement.

Solutions	Conditions de dégradation	Viscosités en cisaillement (mPa.s)	Viscosité en élongation (mPa.s)	Nombre de Trouton
POE 4×10^6 g.mol ⁻¹ $c = 600$ ppm dans un mélange eau/ sirop de sucre = 50/50	Non dégradée	7,2	27,6	4,06
	Dégradée en écoulement inertiel (système API)	6,1	24,2	3,96

Tableau 18 : Viscosité en cisaillement (AR2000) et en élongation (EVROC®) pour une solution de POE dégradé ou non en écoulement inertiel en contraction brusque.

La Figure 47 met en évidence qu'à partir d'un certain taux d'élongation, le nombre de Trouton n'est plus égal à 4, et croît avec la vitesse de sollicitation ; cette croissance est toutefois beaucoup moins marquée pour la solution dégradée que pour la solution initiale. En se référant à la théorie de de Gennes (1974), pour une solution diluée, ce taux d'élongation, noté $\dot{\epsilon}_c$, est caractéristique de la transition de conformation de type *coil – stretch*. Il est à noter que ce taux d'élongation critique est inversement proportionnel au temps de relaxation le plus long du polymère.

Figure 47 : Nombre de Trouton en fonction du taux d'élongation pour différentes solutions de POE à $c = 0,6$ g.L⁻¹, T=23°C : ■ POE 4×10^6 g.mol⁻¹, ▲ POE 4×10^6 g.mol⁻¹ dégradé à 8,9 m.s⁻¹, ● POE 2×10^6 g.mol⁻¹.

D'après le Tableau 19, le taux d'élongation critique est plus faible pour une solution non-dégradée que pour une solution dégradée, ce qui est attendu dans la mesure où la dégradation mécanique conduit à une diminution de longueur et donc de temps de relaxation dominant des chaînes polymère. La Figure 46 permet même de valider approximativement le scénario de scission en milieu de chaîne discuté précédemment. En effet, on constate que la courbe relative à l'échantillon dégradé est proche de celle d'une solution de POE 2×10^6 g.mol⁻¹.

Solutions à $c = 0,6$ g.L ⁻¹	$\dot{\epsilon}_c$ (s ⁻¹)	λ (ms)
POE 4×10^6 g.mol ⁻¹ non dégradée	290	3,5
POE 4×10^6 g.mol ⁻¹ dégradée à 8,9 m.s ⁻¹	150	6,7
POE 2×10^6 g.mol ⁻¹	140	7,1

Tableau 19 : Taux d'élongation critique et temps de relaxation dominant pour différentes solutions diluées de POE à $c = 0,6$ g.L⁻¹.

Il faut enfin souligner qu'aux vitesses de déformation élevées, ces effets d'épaississement en élongation ($T_R > 4$), qui sont toutefois beaucoup moins marqués pour la solution dégradée que pour celle non-dégradée, sont importants à considérer au regard de l'application en milieu pétrolier et s'explique par l'augmentation de résistance à l'écoulement due à la conformation étirée des chaînes au-delà de $\dot{\epsilon}_c$.

En résumé :

Pour une solution diluée de poly(oxyde d'éthylène), la vitesse caractéristique du seuil de dégradation U_d (correspondant à une perte de viscosité en cisaillement de 10 %) est fonction de la masse molaire moyenne et s'exprime sous la forme d'une loi de puissance : $U_d \approx M_w^{-k}$. La valeur de l'exposant k est égale à 1 en écoulement transitoire (contraction brusque) laminaire et inertiel mais aussi en écoulement rhéométrique inertiel. L'exposant k semble donc indépendant du régime d'écoulement. Il dépend en revanche de la qualité de solvant : dans les conditions expérimentales étudiées, la dégradation est favorisée en mauvais solvant.

L'analyse des distributions de masse des solutions non-dégradées et dégradées par SEC/MALLS a permis de confirmer que la dégradation mécanique affectait principalement les grandes masses molaires.

Cette étude a enfin permis de connaître l'influence de la dégradation mécanique sur les propriétés rhéologiques. Aux faibles vitesses de déformation, la viscosité en élongation est affectée exactement de la même manière que la viscosité en cisaillement, ce qui n'est pas le cas, à des vitesses de déformation élevées, en raison de l'effet épaississant observé en élongation, dû aux conformations étirées des chaînes polymères. Cet effet est toutefois beaucoup moins marqué pour les solutions dégradées que pour celles non-dégradées.

3. Dégradation mécanique d'une solution diluée de polyacrylamide partiellement hydrolysé : étude expérimentale

Nous avons complété l'étude de la dégradation mécanique des solutions diluées d'un polymère plutôt modèle, le poly(oxyde d'éthylène) par celle de solutions diluées de polyacrylamide partiellement hydrolysé (HPAM) en présence de chlorure de sodium ($c = 7,5 \text{ g.L}^{-1}$), qui sont des formulations utilisées dans les applications pétrolières. Dans cette partie, deux points seront étudiés :

influence de la masse molaire sur la dégradation mécanique : détermination de la loi de puissance : $U_d \approx M_w^{-k}$;

conséquences de la dégradation mécanique sur les propriétés rhéologiques de solutions diluées de HPAM.

3.1. Influence de la masse molaire sur la dégradation

Pour étudier la dégradation mécanique de HPAM, des solutions de polyacrylamide partiellement hydrolysé 8, 10,8 et $12,4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ ont été dégradées en écoulement transitoire à l'aide du système API. La dépendance en masse de la vitesse caractéristique du seuil de dégradation U_d , définie comme précédemment, a été déterminée à partir des résultats expérimentaux présentés dans le Tableau 20 ci-dessous :

Masse molaire de HPAM (g.mol^{-1})	$c = 0,4 \text{ g.L}^{-1}$			$c = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$		
	c/c^*	U_d (m.s^{-1})	Re_d	c/c^*	U_d (m.s^{-1})	Re_d
8×10^6	0,2	16,6	7 500	0,2	12,5	3 500
$10,8 \times 10^6$	0,5	12,6	3 700	0,7	10,6	2 300
$12,4 \times 10^6$	0,6	10,1	2 400	0,8	8,0	1 600

Tableau 20 : Vitesse caractéristique du seuil de dégradation U_d et nombre de Reynolds associés selon la masse molaire de HPAM et la concentration.

D'après la Figure 48, la loi de puissance caractérisant la dégradation mécanique d'une solution diluée de HPAM est : $U_d \approx M_w^{-1,1 \pm 0,1}$. Un exposant k de 1 est conforme à nos attentes et s'explique par le fait qu'en présence de sel, le HPAM forme une pelote statique.

Il est à noter que la solution de HPAM $12,4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ à $c = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$ a été dégradée en écoulement de contraction brusque, que nous considérons comme laminaire. Le point de mesure correspondant semble toutefois suivre la même tendance que ceux relatifs à une dégradation en écoulement inertiel. Pour le polyacrylamide hydrolysé, la loi de puissance $U_d \approx M_w^{-1,1 \pm 0,1}$ semble donc caractériser la dégradation de solutions diluées aussi bien en écoulement inertiel que laminaire.

Figure 48 : Vitesse caractéristique du seuil de dégradation U_d en fonction de la masse molaire en poids M_w pour des solutions aqueuses diluées de HPAM en présence de $7,5 \text{ g.L}^{-1}$ de NaCl en écoulement de contraction brusque : ■ $c = 0,4 \text{ g.L}^{-1}$, ● $c = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$.

3.2. Conséquences de la dégradation mécanique sur les propriétés rhéologiques

Nous avons retenu une des solutions de HPAM étudiées précédemment pour suivre l'évolution des propriétés élongationnelles avant et après dégradation. Il s'agit de la solution de HPAM $10,8 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ à $c = 0,4 \text{ g.L}^{-1}$ dégradée en écoulement inertiel en contraction brusque. Contrairement au poly(oxyde d'éthylène), des essais avec un agent viscosifiant (sirop de canne) ont montré que sa présence perturbe la réponse de la solution suite au passage dans le dispositif EVROC®. Aucun agent viscosifiant n'a alors été utilisé pour étudier les solutions de HPAM.

Avec la puce élongationnelle, la réponse d'une solution de polymère peut aussi être caractérisée par en exprimant les pertes de charge en élongation, proportionnelle à la viscosité en élongation [cf. Equation 24]. Pour les solutions de HPAM, nous avons choisi de représenter les données mesurées par la puce élongationnelle par les pertes de charge en élongation en fonction du taux d'élongation [cf. Figure 49]. Aux faibles taux d'élongation, les pertes de charge en élongation varient linéairement : il s'agit de la région newtonnienne. La perte de linéarité correspond à l'apparition des effets épaississants suite à l'étirement des chaînes de polymère et permet de déterminer l'impact de la dégradation sur les propriétés élongationnelles.

Les résultats, présentés sur la Figure 49 conduisent aux mêmes conclusions que pour les solutions diluées de poly(oxyde d'éthylène) étudiées précédemment. A un taux d'élongation de 1400 s^{-1} , la perte des propriétés élongationnelles pour cette solution diluée de HPAM est de l'ordre de 50 %. L'impact de la dégradation mécanique sur les propriétés élongationnelles aux forts taux d'élongation est aussi marqué pour les solutions d'HPAM que pour les solutions de POE.

Figure 49 : Pertes de charge en élongation en fonction du taux d'élongation pour différentes solutions de HPAM à $c = 0,4 \text{ g.L}^{-1}$, $T=23^{\circ}\text{C}$: ■ HPAM $10,8 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$, ● HPAM $10,8 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ dégradé en écoulement inertiel à une vitesse de $12,6 \text{ m.s}^{-1}$.

En résumé :

La dégradation mécanique des solutions diluées de HPAM semble obéir aux mêmes lois que celles obtenues lors de l'étude de la dégradation mécanique des solutions diluées de POE ; l'impact de cette dégradation sur les propriétés élongationnelles semble aussi marqué dans le cas des solutions de HPAM.

4. Conclusion

La dégradation mécanique de solutions diluées de poly(oxyde d'éthylène) de différentes masses molaires, mais aussi de solutions de polyacrylamide partiellement hydrolysé en présence de NaCl, a été étudiée. Quatre résultats principaux ont été obtenus et comparés aux résultats de la littérature :

conformément aux travaux de Nguyen et Kausch (1986, 1991), la dépendance en masse de la vitesse caractéristique au seuil de dégradation s'exprime à l'aide d'une loi de puissance $U_d \approx M_w^{-k}$ d'exposant k égal à 1 tant en écoulement laminaire qu'inertiel. Cette relation met en évidence que les fortes masses molaires sont affectées par la dégradation à de faibles vitesses de sollicitation ;

l'étude de la dégradation du poly(oxyde d'éthylène) dans différents mélanges Glycérine / Eau a montré que la vitesse caractéristique du seuil de dégradation est plus faible dans des conditions de mauvais solvant, du moins pour des nombres de Reynolds modérés. Ces résultats sont en accord avec la grande majorité des travaux publiés : la dégradation mécanique est favorisée en mauvais solvant ;

la détermination expérimentale des distributions de masses avant et après dégradation a permis de confirmer que la dégradation mécanique affectait exclusivement les chaînes les plus longues tant en écoulement laminaire qu'inertiel, en accord avec les travaux de la littérature sur la dégradation des solutions de polymères diluées ;

l'impact de la dégradation mécanique aux vitesses de déformation modérées est le même pour les viscosités en cisaillement et en élongation. Aux vitesses de déformation élevées, surtout dans le cas du POE, des effets d'épaississement apparaissent en élongation qui sont toutefois beaucoup moins marqués pour la solution dégradée que pour celle non-dégradée.

Partie 3 : Dégradation mécanique d'une solution semi-diluée de polymère

1. Dégradation mécanique d'une solution semi-diluée : étude bibliographique

Après avoir présenté la dégradation mécanique en régime dilué, nous abordons celle en régime semi-dilué. Contrairement au régime dilué, peu de travaux ont été publiés sur la dégradation des chaînes polymères en régime semi-dilué sous écoulement élongationnel permanent ou transitoire ; les principaux sont présentés ci-dessous.

1.1. Dégradation en écoulement élongationnel stationnaire (QSSF)

Après avoir étudié la dégradation mécanique en écoulement stationnaire de solutions diluées de polystyrène dans la décaline, Muller *et al.* (1992) l'ont étudiée dans le cas du régime semi-dilué. Les résultats expérimentaux suggèrent que l'écoulement stationnaire est très instable, avec aucun point de stagnation clairement identifié lorsque le régime est semi-dilué. C'est du moins l'interprétation que ces auteurs font des clichés de biréfringence [*cf.* Figure 50] qui montrent des phénomènes que les auteurs qualifient de « retour de flamme » (Keller *et al.*, 1987, Muller *et al.*, 1992).



Figure 50 : Cliché de biréfringence caractéristique d'une instabilité de type retour de flamme en écoulement stationnaire d'une solution semi-diluée de polystyrène dans la décaline (Keller *et al.*, 1987).

Par ailleurs, des analyses en chromatographie par perméation de gel ont montré que les solutions sont plus polymoléculaires après qu'avant dégradation [*cf.* Figure 51] mettant en évidence qu'il y a effectivement dégradation des macromolécules (Muller *et al.*, 1992).

Figure 51 : Distribution des masses molaires par CPG pour un système PS / décaline à 1.5 % : (—) non dégradé, (—) soumis à un taux de déformation de 18 000 s⁻¹, (○○○○) 26 000-30 000 s⁻¹ et (●●●●) 30 000 – 50 000 s⁻¹ (Muller *et al.*, 1992).

Les résultats de cette étude sont présentés dans le Tableau 21, qui montre qu'en début de dégradation (échantillon 4), l'indice de polymolécularité est égal à 2 suggérant que la dégradation est statistique, si du moins l'indice de polymolécularité de la solution non-dégradée est inférieur à 12 (Kotliar, 1963). Une scission statistique des chaînes en régime semi-dilué peut s'expliquer par le fait que les points d'enchevêtrement du réseau sont autant de points où les efforts se concentrent, contrairement au cas dilué où la force maximale entraînant la scission des chaînes au voisinage du point de stagnation s'exerce au milieu de la chaîne.

Echantillon	Conditions de dégradation	M_w (g.mol ⁻¹)	M_n (g.mol ⁻¹)	I_p
0		5,73x10 ⁶	5,02x10 ⁶	1,34
4	18 000 s ⁻¹ pendant 2,6 h	5,05x10 ⁶	2,50x10 ⁶	2,00
5	26 000 – 30 000 s ⁻¹ pendant 12,8 h	1,51x10 ⁶	0,96x10 ⁶	1,57
6	30 000 – 50 000 s ⁻¹ pendant 10 h	1,31x10 ⁶	0,85x10 ⁶	1,54

Tableau 21 : Détermination des masses molaires moyennes en nombre et poids et de l'indice de polymolécularité par chromatographie d'exclusion stérique de solutions semi-diluées PS/décaline avant et après dégradation (Muller *et al.*, 1992).

Au fur et à mesure que la dégradation progresse (échantillon 5 et 6) l'indice de polymolécularité tend vers 1,5 ce qui traduit une scission des chaînes qui n'est plus statistique. D'après Muller *et al.* (1992), ce changement de scénario de scission est attribué à une diminution du nombre de points d'enchevêtrements suite aux précédentes dégradations.

Les mécanismes de dégradation d'une solution de polymères semi-diluée en écoulement quasi permanent sont donc différents de ceux d'une solution diluée : ils mettent en jeu les enchevêtrements, qui peuvent conduire à une scission plus ou moins statistique des chaînes.

1.2. Dégradation en écoulement élongationnel transitoire (FTF)

Des outils microfluidiques ont permis récemment d'étudier la dégradation mécanique de solutions de polymères semi-diluées en régime transitoire (Nghe *et al.*, 2010). L'intérêt de ce type de dispositif microfluidique est que l'étude peut se faire sur des petits volumes d'échantillon, dans un régime parfaitement laminaire, donc sans effets inertiels perturbateurs. Ces auteurs ont dégradé des solutions de poly(oxyde d'éthylène) (POE) polymoléculaires ($I_p = 1,8$) dans une contraction de taille micrométrique. Une fois que la solution est passée dans la contraction, le rapport des viscosités "après passage/avant passage" est mesuré. Dès que ce rapport devient inférieur à 1, il y a dégradation et le taux de déformation élongationnel critique peut ainsi être déterminé ; les résultats sont présentés sur la Figure 52.

Figure 52 : Perte de viscosité liée à la dégradation de solutions de POE à 0,8 % de différentes masses moléculaires : 8 MDa (•), 5 MDa (►), 2 MDa (◄), 1 MDa (■) et 0,6 MDa (*) (Nghe *et al.*, 2010).

La relation entre le taux de déformation critique et la masse molaire en poids a été déterminée. Ainsi, en écoulement transitoire, les auteurs ont obtenu : $\dot{\epsilon}_f \approx M^{-k}$ avec $k = 1,7 \pm 0,3$.

Des analyses par chromatographie d'exclusion stérique couplé à la diffusion de lumière ont aussi été réalisées sur des solutions semi-diluées de polyacrylamide, polydiméthylacrylamide et poly(oxyde d'éthylène) après un ou plusieurs passages dans une contraction brusque (capillaire) en régime laminaire (Buchholz *et al.*, 2004). Comme le montre la Figure 53, la dégradation se traduit par une diminution significative de la masse molaire. Il est aussi à noter que la majorité des macromolécules sont dégradées durant le premier passage.

Figure 53 : Caractérisation par SEC/MALLS de solutions semi-diluées de POE $2,68 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ ($c = 1000 \text{ ppm}$) initiale et dégradées en écoulement transitoire et laminaire (contraction brusque) (Buchholz *et al.*, 2004).

En conclusion, en régime semi-dilué, les quelques résultats de la littérature montrent que le scénario de scission est sans doute plus complexe qu'en régime dilué, la rupture des chaînes semblant s'effectuer de manière plus statistique en écoulement laminaire. A cet égard, les points d'enchevêtrement du réseau macromoléculaire pourraient jouer un rôle important dans les mécanismes conduisant à la rupture des chaînes.

1.3. Effets de la dégradation sur les propriétés rhéologiques

L'influence de la dégradation mécanique sur les propriétés visqueuses en cisaillement a été mise en évidence sur des solutions semi-diluées de polystyrène et de poly(oxyde d'éthylène) qui ont été passées à plusieurs reprises dans une contraction brusque à des taux de déformation élevés (Clay et Koelling, 1997, Nghe *et al.*, 2010). Les résultats montrent qu'après un faible nombre de passages, la baisse de viscosité est plus importante quand le taux d'élongation appliqué est plus élevé. La dégradation mécanique dans ces conditions apparaît graduelle. En revanche, quand le nombre de passages est élevé, la baisse de viscosité atteint un plateau et semble moins sensible au taux de déformation [*cf.* Figure 54].

Figure 54 : Rapport des viscosités newtoniennes après/avant dégradation en fonction de taux de déformation maximale (Clay et Koelling, 1997).

Les travaux de Vasquez *et al.* (2001) soulignent un autre effet de la dégradation mécanique sur les courbes d'écoulement de solutions semi-diluées de polyacrylamide : le caractère rhéofluidifiant diminue et le plateau newtonien est plus marqué pour la solution dégradée, en accord avec une diminution attendue du temps de relaxation du polymère dégradé [*cf.* Figure 55].

Figure 55 : Courbes d'écoulement en cisaillement d'une solution de polyacrylamide à 3 % après passage à différents débits dans une contraction brusque. Les courbes en pointillés représentent l'évolution de la viscosité apparente, pour chaque débit, prédite par le modèle de Carreau (Vazquez *et al.*, 2001).

La dégradation d'une solution semi-diluée de HPAM en écoulement transitoire laminaire a été étudié par Ghoniem *et al.* (1981). Lors de ces expériences, les auteurs ont mesuré les pertes de propriétés visqueuses en cisaillement et en écoulement élongationnel.

En écoulement élongationnel, ces pertes sont évaluées à partir des pertes de charge en entrée et sortie du dispositif de solutions non-dégradées et dégradées après un certain nombre de passages :

$$Perte\ en\ écoulement\ élongationnel = \frac{(\Delta P_{end})_i - (\Delta P_{end})_N}{(\Delta P_{end})_i} \quad \text{Équation 40}$$

avec $(\Delta P_{end})_i$: pertes de charge totales en entrée et sortie du capillaire pour une solution non dégradée,

$(\Delta P_{end})_N$: pertes de charge totales en entrée et sortie du capillaire pour une solution dégradée après N passages dans le dispositif de dégradation.

ΔP_{end} est reliée aux propriétés visqueuses en élongation de la solution (Moan *et al.*, 1979). Les résultats obtenus par Ghoniem *et al.* (1981) ont montré que la perte des propriétés visqueuses en élongation est supérieure à celle en cisaillement.

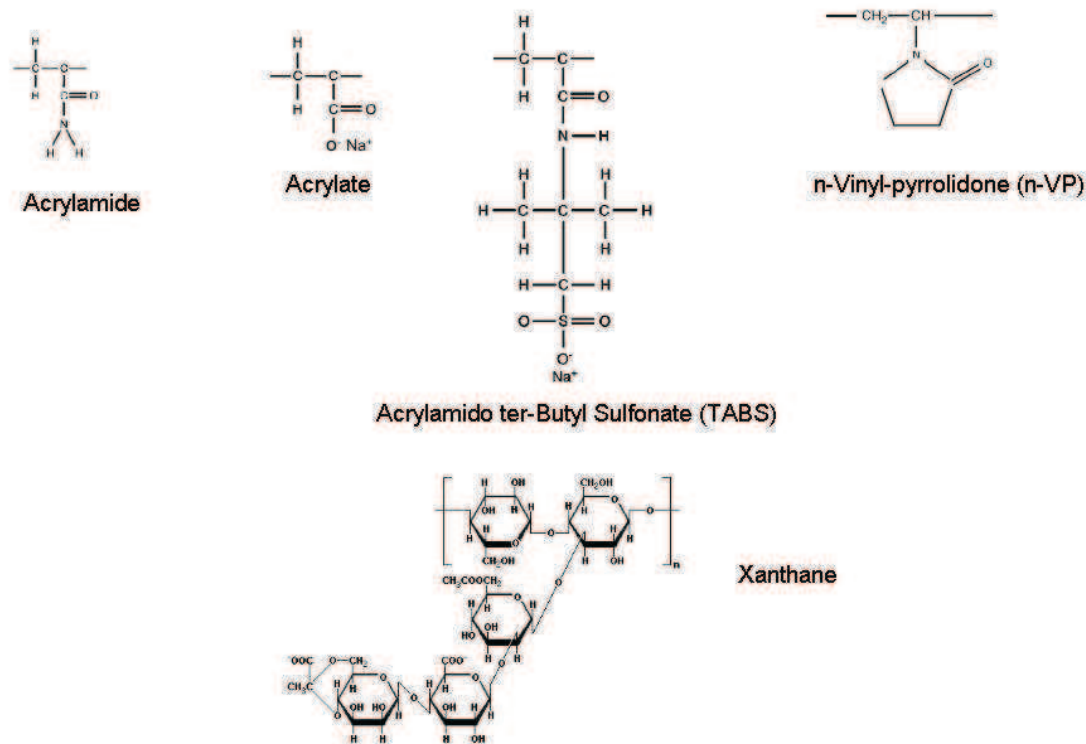
Plus récemment, Zaitoun *et al.* (2011) ont aussi étudié la dégradation de différentes solutions de polymères ayant la même viscosité en cisaillement initiale en écoulement transitoire. Les différents polymères utilisés pour cette étude sont présentés dans le Tableau 22 et la Figure 56. Ces solutions semi-diluées de polymères ont été dégradées après passage dans un capillaire (écoulement FTF) à différents taux de déformation et l'efficacité de la dégradation, est déterminée à partir du taux de dégradation, défini comme la perte de viscosité en cisaillement de la solution dégradée par rapport à la solution initiale :

$$DR(\%) = \frac{(\eta_{r_0} - \eta_r) * 100}{(\eta_{r_0} - 1)} \quad \text{Équation 41}$$

avec : η_r : viscosité relative de la solution ayant subie une sollicitation mécanique au plateau newtonien par rapport à la saumure,

η_{r_0} : viscosité relative de la solution de la solution non dégradée mesurée au plateau newtonien par rapport à la saumure.

Nom commercial	% AM (acrylamide)	% AAH (acrylate)	% TABS	% n-VP	Masse molaire (10^6 g.mol ⁻¹)	Concentration n (ppm)	Viscosité (cP)
FA 920	100				8	2 700	17,6
3630 S	72,2	27,8			18,5	850	18,7
AN 105	95		5		6	2 200	18,8
SAV505	50			50	6 - 8	4 800	17,3
3430 S	67,2	32,8			12	1 400	18,2
AN 125	75		25		8	2 000	18,3
Xanthane					2 - 5	1 000	17,8

Tableau 22 : Caractéristiques physico-chimiques des différents polymères utilisés (Zaitoun *et al.*, 2011).Figure 56: Structure chimique des différents monomères et du Xanthane utilisés par Zaitoun *et al.* (2011).

Les résultats de cette étude [*cf.* Figure 57] montrent que tous les polymères sont dégradés à des taux de cisaillement élevés, mais à des degrés divers selon leur structure chimique. A cet égard, il semblerait que plus les chaînes sont rigides et plus le taux de dégradation est faible.

A titre d'exemple, à masse molaire identique, le copolymère AN 125 (TABS et acrylamide) est plus résistant à la dégradation mécanique que le polymère FA 920 composé uniquement d'acrylamide. Il est à noter que l'interprétation de ces résultats peut être biaisée si les degrés de polymérisation des chaînes sont différents.

Pour cette série de polymères, le polymère le plus stable vis-à-vis de la dégradation mécanique est celui d'origine naturelle, le xanthane. Cette meilleure résistance à la dégradation mécanique peut s'expliquer par une masse molaire plus faible que celles des autres polymères.

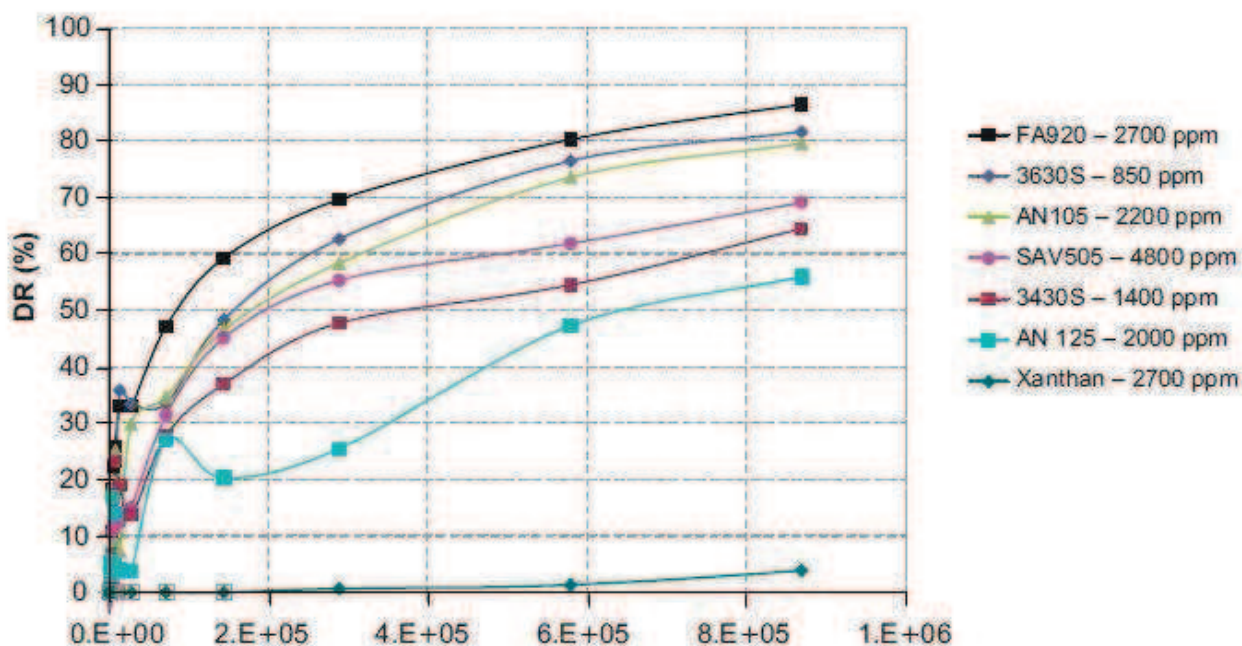


Figure 57 : Taux de dégradation en fonction du taux de cisaillement de solutions semi-diluées de différents polymères en présence de KCl (2 %) (Zaitoun *et al.*, 2011).

En résumé :

La dégradation mécanique de solutions de polymères en régime semi-dilué n'a pas été aussi étudiée qu'en régime dilué, loin s'en faut.

La dépendance en masse du taux de déformation au seuil de dégradation s'exprime à l'aide d'une loi de puissance dont l'exposant k est différent de celui obtenu en régime dilué.

D'après les analyses de chromatographie par exclusion stérique couplé à la diffusion de lumière, il semblerait que la scission des chaînes soit plus statistique en régime semi-dilué, en raison du rôle joué par les enchevêtrements intermoléculaires qui pourraient être des points de rupture préférentielle lors de la dégradation.

2. Dégradation mécanique d'une solution semi-diluée de poly(oxyde d'éthylène) : étude expérimentale

Nous avons dans un premier temps étudié expérimentalement la dégradation mécanique d'une solution semi-diluée de poly(oxyde d'éthylène) en se concentrant sur trois points :

influence de la masse moléculaire sur la vitesse caractéristique du seuil de dégradation U_d ;

scénario de scission ;

influence de la dégradation mécanique sur les propriétés rhéologiques (en élongation et en cisaillement).

Ces trois points ont déjà été abordés dans le cas des solutions diluées ; l'objectif est de mettre en évidence l'influence du régime de concentration sur la dégradation et ses conséquences rhéologiques.

2.1. Influence de la masse molaire sur la dégradation

Les poly(oxydes d'éthylène) de masses molaires en poids comprises entre 10^6 et 8×10^6 g.mol⁻¹ ont été dissous dans l'eau millipore à des concentrations de 2, 3 et 4 g.L⁻¹. Comme dans la partie précédente, la vitesse caractéristique du seuil de dégradation U_d est définie comme la vitesse pour laquelle une perte de viscosité de 10 % par rapport à la solution initiale est observée. Les résultats ont reportés dans le Tableau 23.

	$c = 2,0 \text{ g.L}^{-1}$			$c = 3,0 \text{ g.L}^{-1}$			$c = 4,0 \text{ g.L}^{-1}$		
	c/c^*	U_d (m.s ⁻¹)	Re	c/c^*	U_d (m.s ⁻¹)	Re	c/c^*	U_d (m.s ⁻¹)	Re
POE 1x10 ⁶ g.mol ⁻¹	1	36,0	6 200	1,3	29,5	4 000	1,7	17,0	2 500
POE 2x10 ⁶ g.mol ⁻¹	1,1	17,0	3 100	1,7	16,0	2 500	2,2	6,4	400
POE 4x10 ⁶ g.mol ⁻¹	2	13,0	1 400	3	7,0	355	4,0	0,5	12
POE 7x10 ⁶ g.mol ⁻¹	2,5	3,0	240	3,8	1,6	35			
POE 8x10 ⁶ g.mol ⁻¹	4,2	1,3	54	6,2	0,7	10			

Tableau 23 : Vitesse caractéristique du seuil de dégradation U_d et nombre de Reynolds correspondant en écoulement de contraction brusque (système API) pour des solutions semi-diluées de POE.

La représentation graphique de la vitesse caractéristique du seuil de dégradation en fonction de la masse molaire montre qu'il y a deux régions distinctes, toutes deux décrites par des lois puissance, $U_d \approx M_w^{-k}$, mais d'exposant k différent [cf. Figure 58]. Ces deux régions correspondent aux deux régimes d'écoulement, laminaire ($k \sim 3$) et turbulent ($k \sim 1$) [cf. Tableau 24].

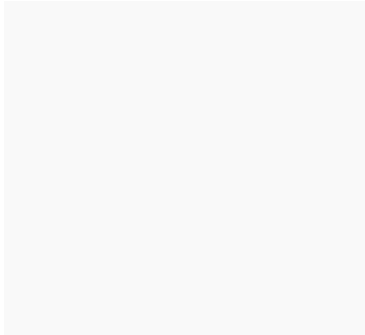


Figure 58 : Vitesse caractéristique du seuil de dégradation U_d en fonction de la masse molaire en poids M_w pour des solutions semi-diluées de POE en écoulement transitoire inertiel et laminaire (système API).

Concentration (g.L ⁻¹)	Valeur de l'exposant k	
	Écoulement inertiel	Écoulement laminaire
2,00	$k = 1,08$	$k = 3,18$
3,00	$k = 1,04$	$k = 3,08$
4,00		$k = 3,60$

Tableau 24 : Exposant k pour des solutions semi-diluées de POE dégradées par le système API selon le régime d'écoulement.

2.1.1. Dégradation mécanique en écoulement laminaire

Les précédentes analyses ont été réalisées à concentration c constante ; or, en solution semi-diluée, où les macromolécules sont enchevêtrées, il paraît plus approprié de se placer, non pas à c constant, mais à c/c^* constant. En effet, ce paramètre adimensionnel quantifie la densité des enchevêtrements et gouverne les propriétés rhéologiques des solutions semi-diluées (Doi et Edwards, 1988). On peut donc s'attendre à ce qu'il soit pertinent à considérer dans l'étude de la dégradation mécanique des solutions semi-diluées : dégrader à c/c^* constant revient à dégrader à densité d'enchevêtrement constante, quelle que soit la masse molaire considérée. La vitesse

caractéristique du seuil de dégradation U_d a été déterminée en écoulement transitoire laminaire (contraction brusque), pour c/c^* égal à 2 et 3 [cf. Tableau 25].

	$c/c^* = 2$			$c/c^* = 3$		
	c (g.L ⁻¹)	U_d (m.s ⁻¹)	Re	c (g.L ⁻¹)	U_d (m.s ⁻¹)	Re
POE 2x10 ⁶ g.mol ⁻¹	3,6	15,8	1 200	5,4	10,5	390
POE 4x10 ⁶ g.mol ⁻¹	2,0	13,0	1 500	3,0	7	350
POE 7x10 ⁶ g.mol ⁻¹	1,6	12,5	1 600			
POE 8x10 ⁶ g.mol ⁻¹	1,0	11,6	1 400	1,4	5,9	370

Tableau 25 : Vitesse caractéristique du seuil de dégradation U_d et nombre de Reynolds associé en écoulement laminaire avec contraction brusque (système API) pour des solutions semi-diluées de POE à c/c^* constant.

Les différentes vitesses U_d ont été représentées en fonction de la masse molaire sur la Figure 59. Ces résultats montrent qu'à c/c^* constant, la vitesse caractéristique du seuil de dégradation est très peu dépendante de la masse molaire.

Figure 59 : Vitesse caractéristique du seuil de dégradation en fonction de la masse molaire pour des solutions semi- diluées de POE dégradées en écoulement laminaire avec contraction brusque (transitoire) :
 ■ $c/c^* = 2$ et ● $c/c^* = 3$.

Ces résultats confirment que le paramètre pertinent qui influence la dégradation mécanique des solutions semi-diluées de polymères est la densité d'enchevêtrements, et pas la masse molaire. Par ailleurs, ces résultats tendent à montrer qu'augmenter la densité d'enchevêtrements facilite la dégradation mécanique des chaînes. L'ensemble de ces résultats suggère que les enchevêtrements jouent un rôle capital dans les mécanismes de dégradation des solutions macromoléculaires semi-diluées. Ils pourraient en effet être des points de scission préférentielle des chaînes.

2.1.2. Dégradation mécanique en écoulement inertiel

D'après les précédents résultats, les lois de puissance obtenues en écoulement inertiel seraient analogues pour les solutions diluées et semi-diluées. Pour le confirmer, nous avons étudié la dégradation mécanique de solutions semi-diluées de POE ($c = 2$ et 3 g.L^{-1}) en écoulement rhéométrique inertiel. Les résultats sont présentés sur la Figure 60.

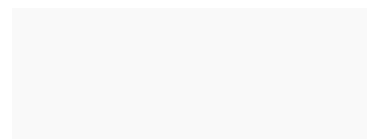


Figure 60 : Vitesse caractéristique du seuil de dégradation U_d en fonction de la masse molaire en poids M_w pour des solutions semi-diluées de POE en écoulement rhéométrique inertiel (AR2000).

D'après la Figure 60, la dépendance en masse de la vitesse U_d est caractérisée par la relation $U_d \approx M_w^{-1,2 \pm 0,1}$. Ces résultats sont très semblables à ceux obtenus lors de l'étude de la dégradation mécanique avec le système API, mais aussi avec le rhéomètre AR 2000, des solutions diluées de POE en régime inertiel. Ils tendent donc à montrer que la relation entre la vitesse U_d et la masse molaire en poids M_w est associée à la dégradation mécanique en écoulement inertiel, indépendamment du régime de concentration considéré (dilué ou semi-dilué). Ceci suggère que les mécanismes de dégradation des chaînes polymères en écoulement inertiel sont semblables en régime semi-dilué et en régime dilué. La Figure 61 représentant la dépendance en masse de la vitesse U_d à c/c^* constant vient confirmer cette hypothèse. Contrairement à l'écoulement laminaire, la relation entre la vitesse U_d et la masse molaire est définie par une loi de puissance d'exposant k égal à 1, identique à celui obtenu à c constant. On en déduit que le mécanisme de dégradation en condition d'écoulement inertiel n'est pas contrôlé par les enchevêtrements mais par les

macromolécules et leur masse molaire. Tout se passe comme si les chaînes n'étaient plus contraintes par les enchevêtrements mais se comportaient comme des chaînes isolées. Ce résultat tendrait à montrer qu'un écoulement inertiel pourrait désenchevêtrer les chaînes polymères, mais la compréhension de ce mécanisme nécessiterait une description fine de la cinématique des écoulements inertiels considérés dans cette étude, ce qui n'est pas l'objet de cette thèse.

Figure 61 : Vitesse caractéristique du seuil de dégradation U_d en fonction de la masse molaire en poids M_w pour des solutions semi-diluées de POE à $c/c^* = 3$ en écoulement rhéométrique inertiel (AR2000).

En conclusion, la dégradation mécanique d'une solution semi-diluée de POE dépend du régime d'écoulement :

en écoulement laminaire : l'influence de la masse moléculaire sur la vitesse au seuil de dégradation mécanique U_d est différente de celle observée pour les solutions diluées. En régime semi-dilué, c'est le réseau d'enchevêtrements qui semble gouverner la dégradation mécanique des chaînes. Les points d'enchevêtrement pourraient en effet être des points de scission préférentielle des chaînes ;

en écoulement inertiel : la dépendance en masse de la vitesse U_d est identique à celle obtenue pour les solutions diluées. Les chaînes ne sont plus contraintes par les enchevêtrements mais se comportent comme des chaînes isolées.

2.2. Scénario de scission

Dans la littérature, peu de travaux se sont intéressés au mécanisme de dégradation d'une solution semi-diluée en écoulement transitoire (contraction brusque). Nous allons nous y intéresser en étudiant des solutions semi-diluées de POE $2 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ soumises à un écoulement laminaire ou inertiel engendré par un ou plusieurs passages dans le système API [cf. Tableau 26].

Polymère	Concentration (g.L ⁻¹)	Régime d'écoulement	Pression de dégradation (bar)	Vitesse de dégradation (m.s ⁻¹)	Nombre de cycles	Perte de viscosité
POE 2x10 ⁶ g.mol ⁻¹	3,6	laminaire	4	15,8	1	10
			4		7	22
		inertiel (Re = 2 500)	25	30,9	1	36
	5,4	laminaire	6	10,5	1	10
			6		7	33

Tableau 26 : Récapitulatif des solutions semi-diluées de POE 2x10⁶ g.mol⁻¹ dégradées en écoulement en contraction brusque (dégradeur API).

Avant l'analyse par SEC/MALLS, chaque solution a été diluée de façon à atteindre une concentration finale de 0,75 g.L⁻¹. Cette dilution est faite dans le but d'obtenir un pic de meilleure qualité et de le comparer à l'échantillon non dégradé et analysé à $c = 0,75$ g.L⁻¹.

La technique de chromatographie couplée à la diffusion de la lumière a permis d'étudier la dégradation d'une solution de POE 2x10⁶ g.mol⁻¹ après un et 7 passages dans une contraction brusque en écoulement laminaire pour des concentrations de 3,6 g.L⁻¹.

Les résultats présentés Figure 62 montrent qu'après un passage dans le système API, les macromolécules de faibles masses molaires sont affectées significativement par la dégradation mécanique. Cette observation est confirmée par l'échantillon ayant subi 7 passages dans le système API : les macromolécules sont dégradées quelle que soit leur masse molaire. Contrairement au régime dilué, les macromolécules de fortes masses molaires ne sont pas préférentiellement affectées par la dégradation mécanique.

Comme la dégradation mécanique semble affecter toutes les macromolécules, quelle que soit leur taille, il semble bien que le réseau d'enchevêtrements gouverne la dégradation mécanique et que les points de jonction sont autant de sites potentiels de dégradation mécanique.

Figure 62 : Dégradation en écoulement laminaire en contraction brusque : Caractéristiques physico-chimiques des solutions de POE 2×10^6 g.mol⁻¹ ($c_{\text{initiale}} = 3,6$ g.L⁻¹) déterminées par SEC/MALLS/DRI/DV. En traits pleins : signal de diffusion de la lumière (MALLS) ; en pointillés : signal RID ; solution initiale (en vert), solutions dégradées une fois avec le système API (en rouge), 7 fois avec le système API (en bleu).

L'ensemble des caractéristiques des solutions semi-diluées non-dégradées et dégradées après un certain nombre de passages sont présentées dans le Tableau 27. Pour l'échantillon soumis à 7 passages dans le système API, il faut noter que le rayon de giration, le rayon hydrodynamique et la viscosité intrinsèque diminuent très faiblement (~5 %), ce qui plaiderait plutôt en faveur d'une dégradation statistique des chaînes.

Pour les solutions de POE 2×10^6 g.mol⁻¹ ($c = 3,6$ g.L⁻¹), l'indice de polymolécularité est compris entre 2 et 1,8 selon le nombre de passages [cf. Tableau 27]. Kotliar (1963) a montré par la méthode de Monte-Carlo qu'un indice de polymolécularité de 2 caractériserait une scission statistique des chaînes. Nos résultats plaideraient donc plutôt en faveur d'un mécanisme de scission statistique au seuil de dégradation.

Echantillon	Perte de viscosité	M_n (g.mol ⁻¹)	M_w (g.mol ⁻¹)	I_p	R_g (nm)	R_H (nm)	$[\eta]$ (L ⁻¹ .g)
Initial		0,90x10 ⁶	1,60x10 ⁶	1,8	110	55	0,77
Laminaire – 1 passage	10	0,80x10 ⁶	1,60x10 ⁶	2,0	110	57	0,82
Laminaire – 7 passages	22	0,80x10 ⁶	1,42x10 ⁶	1,8	102	53	0,73
Inertiel – 1 passage	36	0,72x10 ⁶	0,93x10 ⁶	1,3	77	42	0,54

Tableau 27 : Masses molaires en poids M_w et en nombre M_n , rayon de giration, rayon hydrodynamique, indice de polymolécularité I_p , viscosité intrinsèque pour des solutions semi-diluées de POE ($c = 3\,600$ ppm).

Le même type d'étude a été mené en écoulement inertiel sur une solution semi-diluée de POE $2 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ à une concentration $c = 3,6 \text{ g.L}^{-1}$. En comparant les échantillons initial et dégradé en écoulement inertiel, on note que les chromatogrammes sont différents [cf. Figure 63]. Dans le cas d'une solution dégradée en écoulement inertiel, les macromolécules de masses molaires plus élevées sont plus affectées par la dégradation mécanique. Le mécanisme de dégradation des solutions semi-diluées de POE en écoulement inertiel semble comparable à celui des solutions diluées avec une rupture des chaînes en leur milieu.

Figure 63 : Dégradation en écoulement inertiel en contraction brusque : Caractéristiques physico-chimiques des solutions de POE $2 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ ($c_{\text{initiale}} = 3,6 \text{ g.L}^{-1}$) déterminées par SEC/MALLS/DRI/DV. En traits pleins : signal de diffusion de la lumière (MALLS) ; en pointillés : signal RID ; solution initiale (en vert), solution dégradée à $U_d = 30,9 \text{ m.s}^{-1}$ avec le système API (en rouge).

En conclusion, si les chaînes restent enchevêtrées lors de la dégradation (cas du régime laminaire), la scission semble être statistique ; en revanche, si les chaînes se désenchevêtrent lors de la dégradation (cas du régime inertiel) celle-ci affecte préférentiellement les plus fortes masses molaires et la scission a lieu en milieu de chaîne. Ces différences de mécanisme de scission pourraient expliquer les différentes dépendances en masse de la vitesse U_d trouvées en écoulement laminaire ($k \sim 3$) et inertiel ($k \sim 1$) pour les solutions semi-diluées de POE.

2.3. Conséquences de la dégradation mécanique sur les propriétés rhéologiques

Les propriétés rhéologiques ont été mesurées dans les mêmes conditions que pour les solutions diluées. Pour l'étude, nous avons choisi la solution de POE $2 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ $c = 2,0 \text{ g.L}^{-1}$ dégradée en écoulement laminaire à $U_d = 13,0 \text{ m.s}^{-1}$ pour laquelle un agent viscosifiant a été ajouté dans un ratio massique 50 : 50. Pour cette solution, la perte de viscosité en cisaillement est de 10 % et son comportement en cisaillement est quasi newtonien. Aux faibles taux de déformation, nous avons pu déterminer la viscosité en élongation. Comme le montre le Tableau 28, le nombre de Trouton de 4 est respecté, montrant que les viscosités en cisaillement et élongation sont affectées de la même manière par la dégradation mécanique.

Solutions	Conditions de dégradation	Viscosité en cisaillement (mPa.s)	Viscosité en élongation (mPa.s)	Nombre de Trouton
POE 4×10^6 g.mol ⁻¹ $c = 2$ g.L ⁻¹ dans un mélange eau/ sirop de sucre = 50 :50	Non dégradée	13,2	52,5	3,97
	Dégradée en écoulement laminaire (système API)	11,5	42,0	3,70

Tableau 28 : viscosité en cisaillement (AR2000) et en élongation (EVROC®) pour une solution de POE dégradé ou non en écoulement laminaire en contraction brusque.

Au-delà du taux d'élongation critique déterminé et présenté dans le Tableau 29, le nombre de Trouton augmente significativement pour la solution de POE 4×10^6 g.mol⁻¹ non dégradée et plus faiblement pour la solution dégradée, comme le montre la Figure 65. La perte de viscosité élongationnelle par rapport à la solution initiale, c'est-à-dire non dégradée, atteint 60 % à un taux d'élongation d'environ 350 s⁻¹. En comparant ces résultats avec ceux obtenus pour la solution diluée au seuil de dégradation, on note que, pour un même taux d'élongation, la viscosité élongationnelle est affectée par la dégradation mécanique avec la même intensité pour les deux régimes d'écoulement. De plus, ces résultats montrent que, comme pour les solutions diluées, la dégradation mécanique altère davantage la viscosité élongationnelle des solutions semi-diluées que leur viscosité en cisaillement.

Figure 64 : Nombre de Trouton en fonction du taux d'élongation pour différentes solutions de POE 4×10^6 g.mol⁻¹, T=23°C : ■ solution initiale $c = 2$ g.L⁻¹, ● solution dégradée à 13,0 m.s⁻¹, $c = 2$ g.L⁻¹, ▲ solution initiale $c = 0,6$ g.L⁻¹, ▼ solution dégradée à 8,9 m.s⁻¹ $c = 0,6$ g.L⁻¹.

Pour mieux comprendre les conséquences de la dégradation sur les propriétés élongationnelles des solutions de POE, nous avons essayé de comparer la réponse de la solution dégradée de POE $4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ avec celles de POE de différentes masses molaires. Les premiers résultats ont montré que la réponse de la solution dégradée tendait à se rapprocher de celle d'une solution composée de POE 2 et $4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ [cf. Figure 65]. Il en est de même pour le taux d'élongation critique [cf. Tableau 29]. Ces premiers résultats montrent que lorsqu'une solution semi-diluée de POE est dégradée en écoulement laminaire, les propriétés élongationnelles ne sont pas les mêmes que celles d'une solution de POE de masse molaire $M_0/2$ comme dans le cas des solutions diluées de POE. Cette observation met de nouveau en évidence que la scission des chaînes d'une solution semi-diluée n'a pas lieu en milieu de chaîne, mais qu'elle est plutôt statistique en écoulement laminaire, en raison du rôle joué par les points d'enchevêtrements.

Solutions à $c = 2 \text{ g.L}^{-1}$	$\dot{\epsilon}_c \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\lambda \text{ (ms)}$
POE $4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ non dégradée	90	11,1
POE $4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ dégradée à $13,0 \text{ m.s}^{-1}$	120	8,3
POE $2 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1} + 4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ (50: 50)	160	6,3
POE $2 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$	215	4,7

Tableau 29 : Détermination de taux d'élongation critique et du temps de relaxation pour différentes solutions de POE à $c = 2 \text{ g.L}^{-1}$.

Figure 65 : Nombre de Trouton en fonction du taux d'élongation pour différentes solutions de POE à $c=2 \text{ g.L}^{-1}$, $T=23^\circ\text{C}$: ■ POE $4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$, ▼ solution contenant du POE 2 et $4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ dans un ratio massique 50:50, ● POE $4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ dégradé à $13,0 \text{ m.s}^{-1}$, ▲ POE $2 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$.

En résumé :

L'étude du seuil de dégradation en fonction de la masse molaire moyenne M_w a montré que l'influence de la masse moléculaire était différente selon le régime d'écoulement.

En écoulement laminaire, la dégradation mécanique ne dépend pas de la masse molaire mais semble être gouvernée par le réseau d'enchevêtrements, ce qui a été confirmé par les analyses SEC/MALLS. En effet, la dégradation mécanique semble affecter toutes les macromolécules, indépendamment de leur masse molaire, en accord avec un scénario de scission statistique. Les points d'enchevêtrements auraient ainsi un rôle crucial dans le mécanisme de dégradation, en tant que points de rupture préférentielle.

En écoulement inertiel, la dépendance en masse de la vitesse U_d est identique à celle des solutions diluées. Il semblerait donc qu'en écoulement inertiel les macromolécules puissent se désenchevêtrer et être alors scindées en leur milieu comme des macromolécules isolées.

Les propriétés en élongation sont affectées de façon identique en régime dilué et semi-dilué. Au seuil de dégradation, les viscosités en cisaillement et en élongation ont diminué de 10 %. En revanche, aux taux d'élongation élevés, la résistance à l'élongation est aussi fortement impactée que pour les solutions diluées : elle peut diminuer d'environ 60 % à 400 s⁻¹ par rapport à la solution non-dégradée. On s'attend donc à ce que la dégradation mécanique ait un impact considérable sur l'injectivité du POE et sur son efficacité de balayage, ce qui sera confirmé dans la Partie 4.

3. Dégradation mécanique d'une solution semi-diluée de polyacrylamide partiellement hydrolysé : étude expérimentale

La dégradation mécanique de polyacrylamide partiellement hydrolysé (HPAM) a fait l'objet de quelques études mais aucune ne traite de l'influence de la masse molaire sur la dégradation mécanique. La première partie de ce paragraphe est consacrée à ce point. Nous nous intéresserons ensuite à l'impact de la dégradation sur les propriétés rhéologiques, notamment celles en élongation, et nous le comparerons à celui observé pour les solutions diluées.

3.1. Influence de la masse molaire sur la dégradation

3.1.1. Dégradation mécanique en écoulement laminaire

La dégradation en écoulement laminaire a été étudiée à partir de solutions de HPAM de masses molaires en poids égales à 10,8, 12,4 et 18x10⁶ g.mol⁻¹. Nous avons tout d'abord déterminé la vitesse au seuil de dégradation correspondant à une perte de viscosité en cisaillement de 10 %.

Toutes les valeurs sont regroupées dans le Tableau 30 ci-dessous :

Masse molaire de HPAM (g.mol ⁻¹)	$c = 1,0 \text{ g.L}^{-1}$			$c = 1,5 \text{ g.L}^{-1}$		
	c/c^*	$U_d \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$	Re_d	c/c^*	$U_d \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$	Re_d
8×10^6				2,1	10,5	750
$10,8 \times 10^6$	1,5	12,4	1 000	2,3	4,6	180
$12,4 \times 10^6$	1,7	8,6	600	2,5	2,8	80
18×10^6	10,0	2,5	130	15,0	0,8	20

Tableau 30 : Vitesse caractéristique au seuil de dégradation et nombre de Reynolds caractérisant le début de la dégradation selon la masse moléculaire de HPAM et la concentration.

La Figure 66 montre que la dépendance en masse de la vitesse au seuil de dégradation suit aussi une loi de puissance du type $U_d \approx M_w^{-k}$, d'exposant k égal à $3,2 \pm 0,1$. Cette valeur est en accord avec celle obtenue pour les solutions semi-diluées de POE.

Figure 66 : Vitesse caractéristique du seuil de dégradation U_d en fonction de la masse molaire en poids M_w pour des solutions aqueuses semi-diluées de HPAM en présence de $7,5 \text{ g.L}^{-1}$ de NaCl en écoulement transitoire (système API) : ■ $c = 1,0 \text{ g.L}^{-1}$, ● $c = 1,5 \text{ g.L}^{-1}$.

Les similitudes obtenues entre les solutions semi-diluées de HPAM et POE en écoulement laminaire (effet de la masse molaire) nous conduisent à penser que pour les solutions de HPAM de même densité d'enchevêtrements, comme pour les solutions de POE, la vitesse caractéristique du seuil de dégradation ne dépend pas de la masse molaire.

3.1.2. Dégradation mécanique en écoulement inertiel

La gamme de HPAM utilisée nous a permis d'explorer la dégradation mécanique d'une solution semi-diluée en écoulement inertiel transitoire de type contraction brusque. Nous avons pu seulement l'étudier pour une concentration de 0,8 g.L⁻¹. La vitesse caractéristique du seuil de dégradation a été estimée pour les polymères présentés ci- dessous :

Masse molaire de HPAM (g.mol ⁻¹)	c/c^*	U_d (m.s ⁻¹)	Re _d
8x10 ⁶	1,1	17,5	4 900
10,8x10 ⁶	1,2	13,5	2 500
12,4x10 ⁶	1,3	10,7	1 900

Tableau 31 : Vitesse caractéristique du seuil de dégradation et nombre de Reynolds caractérisant le début de la dégradation de solutions de HPAM $c = 0,8$ g.L⁻¹ selon la masse moléculaire de HPAM.

Comme le montre le Tableau 31, le seuil de dégradation de la solution semi-diluée de HPAM 12,4x10⁶ g.mol⁻¹ a été atteint pour un nombre de Reynolds de 1 900, très proche du nombre de Reynolds critique, de l'ordre de 2 000, au-delà duquel les instabilités caractéristiques d'un écoulement inertiel apparaissent.

Figure 67 : Vitesse caractéristique du seuil de dégradation U_d en fonction de la masse molaire en poids M_w pour des solutions aqueuses semi-diluées de HPAM en présence de 7,5 g.L⁻¹ de NaCl en écoulement en contraction brusque et inertiel pour une concentration de 0,8 g.L⁻¹ (■).

En écoulement transitoire et inertiel, la dépendance en masse de la vitesse U_d est définie par la loi de puissance suivante : $U_d \approx M_w^{-1,1 \pm 0,1}$ [cf. Figure 67]. Cette loi de puissance est similaire à celles obtenues pour les solutions semi-diluées de POE en écoulement inertiel pour les solutions diluées.

Pour conclure, ces différentes déterminations confirment qu'en régime semi-dilué, l'influence de la masse molaire sur la dégradation mécanique est différente selon le régime d'écoulement.

3.2. Conséquences de la dégradation mécanique sur les propriétés rhéologiques

Comme la dépendance en masse de la vitesse U_d dépend du régime d'écoulement, nous avons souhaité vérifier l'évolution des propriétés élongationnelles en fonction de ce paramètre.

Pour répondre à cette question, nous avons étudié la dégradation mécanique de solutions de HPAM $10,8 \times 10^6$ g.mol⁻¹ à $c = 1,0$ g.L⁻¹ pour l'écoulement laminaire, et $c = 0,8$ g.L⁻¹ pour l'écoulement inertiel.

3.2.1. Dégradation en écoulement laminaire

La solution de HPAM $10,8 \times 10^6$ g.mol⁻¹ a été dégradée en écoulement transitoire laminaire (contraction brusque) à l'aide du système API. Le seuil de dégradation est atteint pour une vitesse de $12,4$ m.s⁻¹ ($Re = 1\,000$).

La réponse après passage dans la puce élongationnelle, représentée sur la Figure 68, décrit les pertes de charge en élongation en fonction du taux d'élongation. Au-delà d'un certain taux d'élongation, les pertes de charge en élongation augmentent significativement pour les deux solutions. Cependant, elles augmentent plus faiblement pour les solutions dégradées.

La diminution des pertes de charge en élongation par rapport à celles obtenues avec la solution non-dégradée est de l'ordre de 50 % à un taux d'élongation de $1\,000$ s⁻¹. Cette diminution est donc beaucoup plus élevée que celle de la viscosité de cisaillement, estimée à 10 %.

Figure 68 : Pertes de charge en élongation ΔP_{elong} en fonction du taux d'élongation pour différentes solutions de HPAM à $c=1,0 \text{ g.L}^{-1}$, $T=23^{\circ}\text{C}$: ■ HPAM $10,8 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$, ● HPAM $10,8 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ dégradé en écoulement laminaire à une vitesse de $12,4 \text{ m.s}^{-1}$.

3.2.2. Dégradation en écoulement inertiel

Le polyacrylamide hydrolysé de masse moléculaire $10,8 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ a été aussi utilisé pour étudier la dégradation mécanique en écoulement inertiel en contraction brusque. La concentration de la solution est de $0,8 \text{ g.L}^{-1}$ et la vitesse caractéristique du seuil de dégradation est de $13,5 \text{ m.s}^{-1}$ ($Re = 2\,500$).

Au-delà d'un certain taux d'élongation, les pertes de charge augmentent significativement comme en écoulement laminaire [cf. Figure 69]. Toutefois, au même taux d'élongation, la solution dégradée conduit à des pertes de charge plus faibles que la solution initiale. Ainsi, la dégradation mécanique entraîne une diminution conséquente de la résistance à l'élongation. Au taux d'élongation de $1\,000 \text{ s}^{-1}$, les pertes de charge en élongation sont 50 % plus faibles que celles observées pour la solution non-dégradée, tout comme en régime laminaire.

Figure 69 : Pertes de charge en élongation ΔP_{elong} en fonction du taux d'élongation pour différentes solutions de HPAM à $c = 0,8 \text{ g.L}^{-1}$, $T=23^{\circ}\text{C}$: ■ HPAM $10,8 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$, ● HPAM $10,8 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ dégradé en écoulement inertiel à une vitesse de $13,5 \text{ m.s}^{-1}$.

En résumé :

Les travaux sur la dégradation mécanique des solutions semi-diluées de HPAM ont mis en évidence les deux points suivants :

dépendance en masse de la vitesse U_d : la loi de puissance $U_d \approx M_w^{-k}$ dépend du régime d'écoulement, $k = 1$ en écoulement inertiel, $k = 3$ en écoulement laminaire ;

propriétés rhéologiques : au seuil de dégradation, la résistance à l'élongation est beaucoup plus affectée par la dégradation mécanique que la viscosité en cisaillement.

Tous ces résultats viennent confirmer les conclusions formulées lors de l'étude des solutions semi-diluées de POE.

4. Conclusion

Trois résultats principaux ont été obtenus :

la dépendance en masse de la vitesse caractéristique du seuil de dégradation : elle s'exprime comme pour les solutions diluées par une loi de puissance $U_d \approx M_w^{-k}$. Cependant, contrairement au cas dilué, l'exposant k dépend du régime d'écoulement. En écoulement laminaire, l'exposant k est égal à 3 à concentration constante, tandis qu'à densité d'enchevêtrements constante, la dépendance en masse est très faible. Ces résultats soulignent que les points d'enchevêtrements jouent un rôle majeur dans le mécanisme de scission des macromolécules. En revanche, en écoulement inertiel, l'exposant est identique à celui obtenu en régime dilué : il semblerait que les macromolécules soient désenchevêtrées par l'écoulement et qu'elles se scindent comme si elles étaient isolées, c'est-à-dire en leur milieu ;

scénario de scission : les analyses de chromatographie par exclusion stérique couplée à la diffusion de la lumière ont été réalisées dans l'optique de vérifier les hypothèses présentées ci-dessus. En écoulement laminaire, il a été montré que les macromolécules étaient affectées par la dégradation pour toutes les masses molaires, résultat plutôt en faveur d'un scénario de scission aléatoire. En revanche, en écoulement inertiel, il a été mis en évidence que la dégradation mécanique affectait essentiellement les macromolécules de fortes et moyennes masses molaires, en accord avec un scénario de scission similaire à celui d'une solution diluée en écoulement transitoire (scission en milieu de chaîne) ;

propriétés rhéologiques : au seuil de dégradation, la viscosité en cisaillement est faiblement affectée par la dégradation mécanique (perte de viscosité de 10 %). La dégradation mécanique diminue la résistance à l'élongation des solutions semi-diluées aux forts taux de déformation, cet effet étant à peu près le même en régime laminaire et en régime inertiel.

Partie 4 : Impact de la dégradation mécanique sur l'écoulement d'une solution de polymères en milieu poreux

1. Contexte de l'étude

L'analyse de la bibliographie et nos résultats expérimentaux ont montré que la dégradation mécanique en écoulement élongationnel transitoire entraînait une scission irréversible des macromolécules et que les polymères de masses molaires élevées étaient plus affectés. Au seuil de dégradation, est observé un changement des propriétés rhéologiques et particulièrement une diminution des propriétés en élongation. Or, les propriétés rhéologiques sont connues pour influencer les opérations de récupération assistée principalement à deux niveaux :

- celui de l'injectivité du polymère ;
- celui de la récupération en hydrocarbures.

Ces deux points ont fait l'objet de travaux cités dans la littérature et sont successivement abordés ci-dessous en prenant en compte la dégradation mécanique.

1.1. Influence de la dégradation mécanique sur l'injectivité des solutions de polymères en milieux poreux

L'injectivité d'une solution de polymères en milieux poreux traduit la facilité avec laquelle elle va se propager dans le réservoir considéré. Elle se définit par l'équation suivante :

$$I_{poly} = \frac{Q}{\Delta P} \quad \text{Équation 42}$$

avec Q : débit d'injection (volume injecté par unité de temps), ΔP pertes de charge.

De nombreux paramètres empêchent la bonne injectivité des solutions de HPAM comme :

- une mauvaise hydratation du polymère ;
- une complexation du polymère par des ions multivalents ;
- une réaction avec les minerais du réservoir ;
- la résistance à l'écoulement particulièrement importante en milieux poreux présentant des successions de convergents et de divergents.

C'est par l'intermédiaire de ce dernier paramètre que la dégradation mécanique peut être à l'origine d'une meilleure injectivité. Cette amélioration ne concerne que les abords de puits où les vitesses d'injection sont suffisamment élevées pour étirer les macromolécules et les casser. Il en résulte en effet une diminution des propriétés élongationnelles et donc une augmentation d'injectivité. Ce phénomène a été décrit par Seright (1983) sur l'écoulement en milieux poreux modèles de deux solutions de HPAM, l'une préparée à partir de poudre (solution A) et l'autre préparée à partir d'un gel (solution B) [cf. Figure 70].

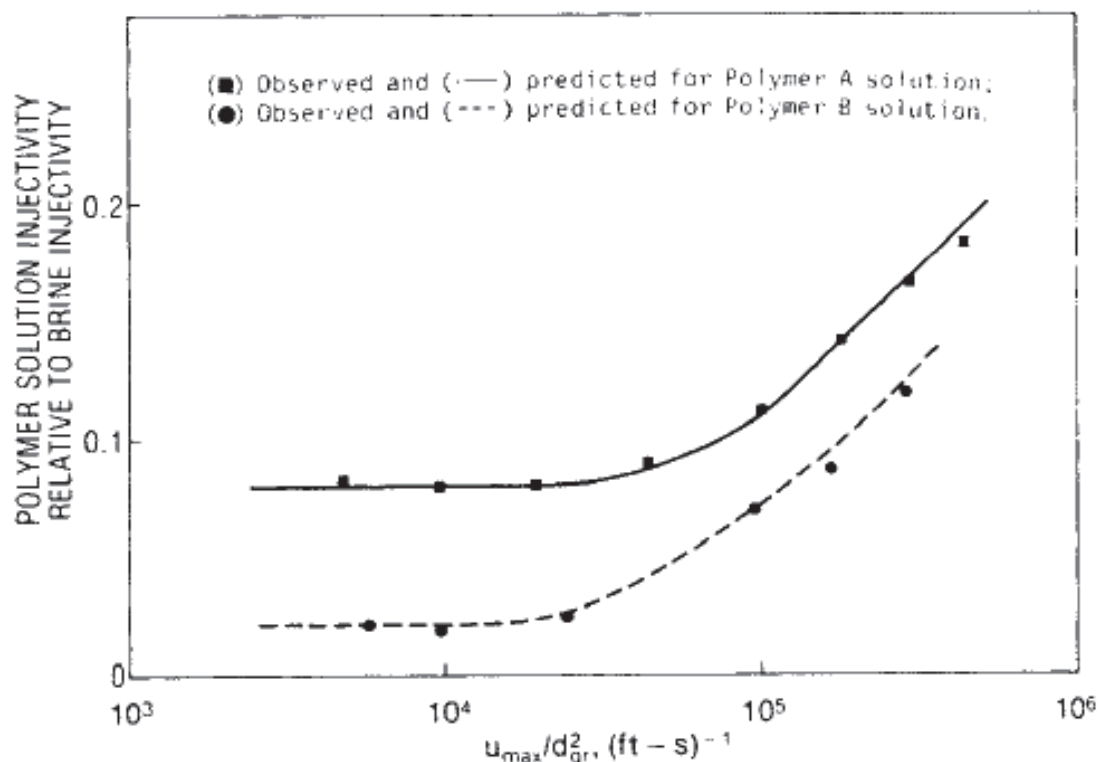


Figure 70 : Injectivité de deux formulations à base de polymère en milieu poreux modèle en fonction du rapport vitesse maximale de la solution de polymère en milieu poreux, u_{max} / carré du diamètre moyen d'un grain de sable d_{gr} : solution A : HPAM sous forme de poudre, solution B : HPAM sous forme de gel (Seright, 1983).

Dans les deux cas, Seright (1983) constate que l'injectivité est indépendante de la vitesse d'injection (U_{max}/d_{gr}^2 , U_{max} : vitesse d'injection et d_{gr} : diamètre moyen des grains du milieu) aux faibles vitesses mais augmente fortement aux fortes vitesses. Il attribue cette augmentation à la dégradation mécanique du polymère.

Southwick et Manke (1988) ont repris ce même type d'essais sur des milieux poreux modèles de différentes perméabilités, allant de 22 à 459 Darcy. Ils ont constaté une diminution de la résistance à l'écoulement plus importante aux forts débits et sur les milieux moins perméables. Cette réduction est là encore attribuée à la dégradation mécanique. D'après les auteurs, cette dégradation mécanique se produit donc d'autant plus fortement que le milieu est peu perméable [cf. Figure 71].

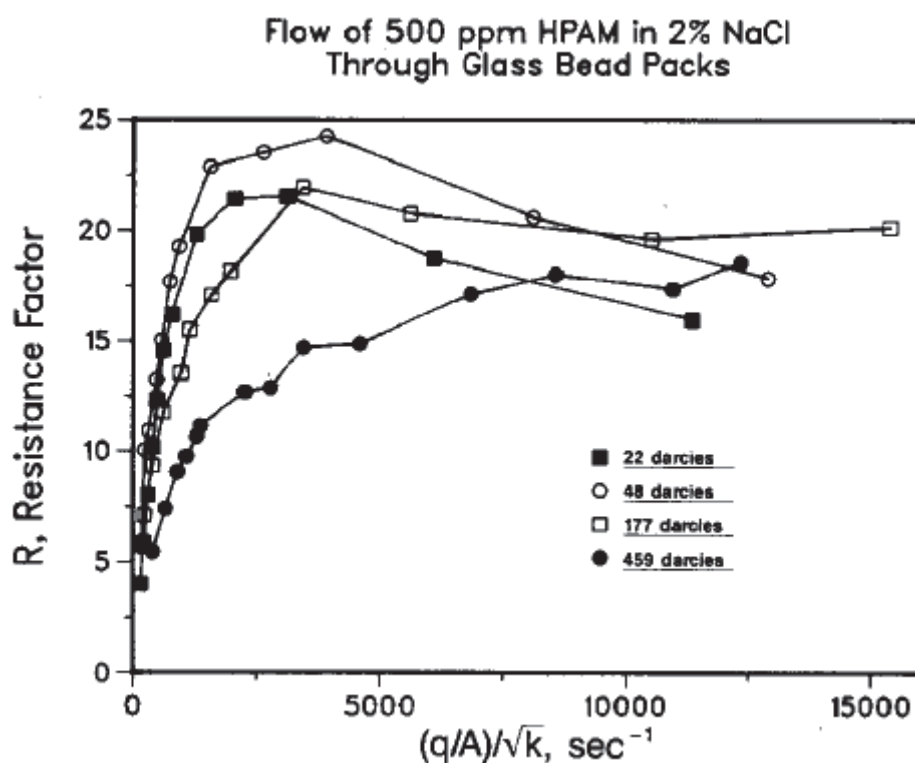


Figure 71 : Résistance à l'écoulement en fonction du taux de déformation (Soutwink et Manke, 1988).

Il est donc communément accepté que la dégradation mécanique des solutions de polymères peut favoriser leur injection mais uniquement aux forts débits (typiques de ceux rencontrés aux abords de puits (30 à 150 m/j) (Shuler *et al.*, 1987) et de façon plus importante sur les réservoirs de faible perméabilité.

1.2. Influence de la dégradation mécanique sur la récupération d'hydrocarbures

Par le biais des changements de propriétés rhéologiques qu'elle provoque, la dégradation mécanique peut également altérer la quantité d'hydrocarbures récupérés. D'après certains auteurs (Demin *et al.*, 2000, Huifen *et al.*, 2004, Jiang *et al.*, 2008), le déplacement d'huile obtenu par *polymer flooding* est étroitement lié aux propriétés élastiques de la solution de polymère injectée. Cet effet a été mis en évidence par la visualisation de l'écoulement de fluides dans des micromodèles saturés en huile (Demin *et al.*, 2000, Huifen *et al.*, 2004). A titre d'exemple, la Figure 71 présente les clichés d'un micropore où l'huile résiduelle a été comparée après injection d'eau et des solutions de glycérine et polyacrylamide de même viscosité (30 cP). Il s'avère que la quantité d'huile déplacée pour l'eau et la glycérine est similaire alors que pour le polyacrylamide (PAM), le déplacement d'huile peut être jusqu'à 4 fois supérieur à celui obtenu avec l'eau et la glycérine. Cette amélioration du déplacement est due aux propriétés élastiques du PAM qui selon les auteurs provoque un *pulling effect* (Demin *et al.*, 2000).

Figure 72 : Huile résiduelle après injection d'eau, glycérine, polyacrylamide dans un micro-pore (*dead-end pore*, en français pore aveugle) (Demin *et al.*, 2000).

Ces résultats ont été confirmés par les expériences de Huifen *et al.* (2004) : dans leur étude, la diminution de la saturation en huile résiduelle suite à l'injection de PAM est 50 % plus élevée que celle obtenue avec l'injection de glycérine et est attribuée au caractère élastique du PAM.

Comparé au fluide newtonien, une solution de polymère flexible comme le polyacrylamide présente un profil de vitesses où la vitesse en paroi n'est pas nulle [*cf.* Figure 73]. Jiang *et al.* (2008) en déduisent que le brut adsorbé en paroi sera plus sollicité et mobilisé. C'est ce qu'ils appellent le *pushing effect*.

Figure 73 : Profil de vitesse d'un fluide newtonien et d'un fluide viscoélastique : effet sur la récupération d'huile résiduelle (Jiang *et al.*, 2008).

Ces différents travaux montrent l'importance de l'élasticité du polymère pour améliorer la récupération d'hydrocarbures. D'après nos précédents résultats, la sensibilité du polymère à la dégradation mécanique va cependant réduire ces performances. Il semble alors intéressant d'étudier les conséquences de la dégradation mécanique sur l'efficacité de balayage du polymère.

Ce paragraphe met en évidence que la dégradation mécanique peut avoir deux impacts sur le comportement des solutions de polymère en milieu poreux : amélioration de l'injectivité du polymère et réduction de ses propriétés élastiques entraînant potentiellement une réduction de la récupération d'huile. Partant des études présentées ci-dessus, nous nous sommes intéressés à l'écoulement d'une solution semi-diluée de HPAM préalablement dégradée en milieu poreux. Dans cette partie, sont présentés les premiers résultats obtenus en milieu poreux : ils se concentrent sur l'influence de la dégradation mécanique sur l'injectivité d'un polymère et sa propagation en milieu poreux modèle en conditions monophasiques. Cette étude permettra aussi de confronter les propriétés rhéologiques des solutions de polymères en milieu poreux à celles obtenues en rhéométrie classique. L'effet des pertes de propriétés élastiques sur la récupération d'huile fait l'objet d'une autre étude en cours de réalisation.

2. Démarche expérimentale

2.1. Solutions étudiées

Pour cette étude, le solvant utilisé est une saumure contenant du chlorure de sodium (NaCl) et un agent bactériostatique et antioxydant, l'azoture de sodium (NaN_3) : la concentration de NaCl est de 20 g.L^{-1} et celle en NaN_3 de $0,4 \text{ g.L}^{-1}$. La saumure est préalablement filtrée avec des membranes millipores en ester de cellulose ayant des seuils de rétention de $0,22 \mu\text{m}$. Lors de la préparation, la saumure est restée en contact avec l'air ; elle a donc été dégazée et stockée sous atmosphère d'hélium pour diminuer la quantité de gaz dissous et éviter que le gaz se libère lors de l'injection.

Le polymère retenu pour l'étude de l'injectivité est le polyacrylamide partiellement hydrolysé (HPAM) 3630S de masse molaire égale à $18 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$. Le HPAM a été introduit dans la saumure présentée ci-dessus sous agitation modérée puis mis sous agitation faible pendant 10 h. La concentration de la solution de HPAM est $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ ce qui permet d'étudier l'injectivité d'une solution semi-diluée de HPAM en étant proche des conditions *in situ*. Cette solution est séparée en deux volumes.

Une partie de la solution est filtrée avec un filtre de Duprat - Dumas (fibres de cellulose) de 4 à $7 \mu\text{m}$. La solution est ensuite dégazée et stockée sous Hélium.

Le volume restant va être dégradée par le système API. Le seuil de dégradation caractérisé par une perte de viscosité en cisaillement de 10 % correspond à une vitesse caractéristique $U_d = 8 \text{ m.s}^{-1}$. Il convient de noter que la dégradation a alors lieu en écoulement laminaire, en contraction brusque ($\text{Re} = 250$). Une fois dégradée, cette solution va subir les mêmes étapes de filtration, dégazage, stockage que la solution initiale.

2.2. Montage expérimental

Le montage présenté dans la Figure 74 est constitué de deux pompes délivrant un débit constant : une pour la saumure, l'autre pour l'injection de la solution de polymère. Les pompes permettent d'injecter le fluide à des débits compris entre 0,1 à 1000 mL. Il est à noter que la pompe destinée à injecter la saumure est munie d'une membrane milipore de $0,22 \mu\text{m}$ ce qui évite l'injection d'éventuelles impuretés. L'utilisation d'une pompe ou de l'autre se fait à l'aide d'une vanne à quatre voies. Un capillaire relié à deux capteurs 60×10^{-3} et 20 bar est également placé à la sortie du milieu poreux. Il permet de mesurer la viscosité à la sortie du milieu poreux ou la viscosité de référence en injectant le fluide dans la dérivation. Ceci est rendu possible par la présence de la

vanne à quatre voies et de la ligne de dérivation. Le milieu poreux et le capillaire sont plongés dans un bain thermostaté de température de 30°C.

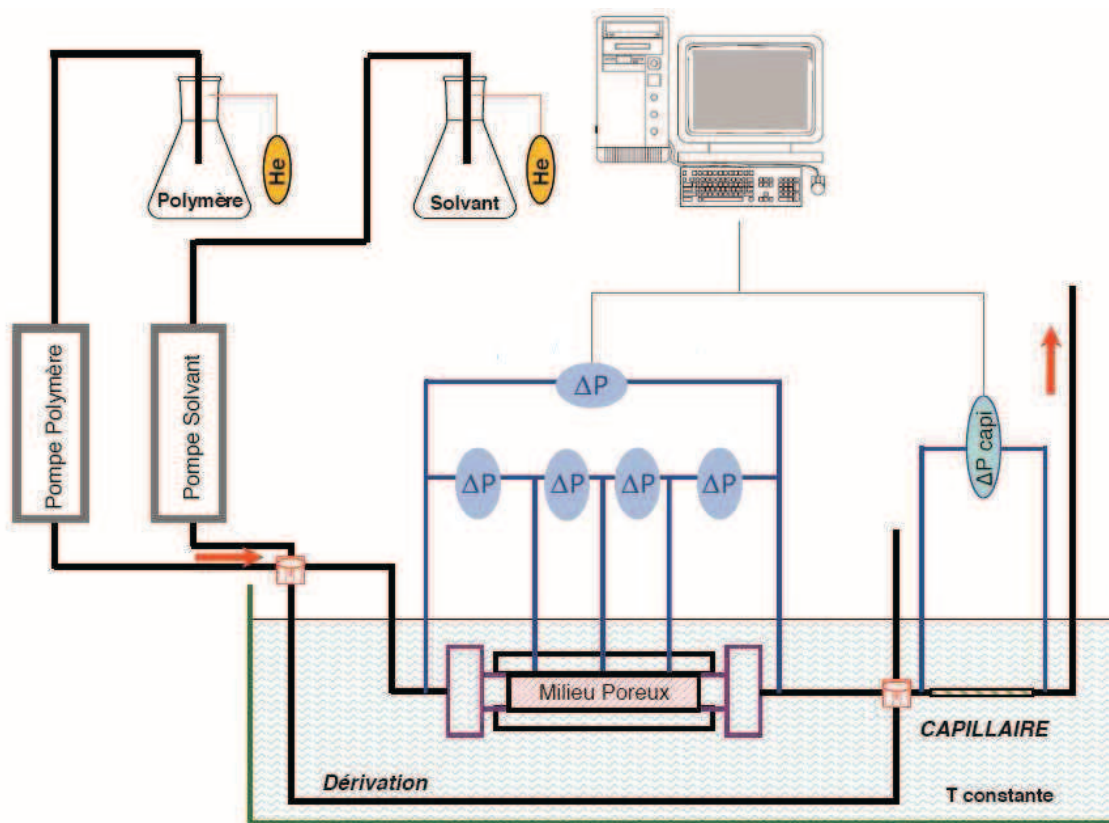


Figure 74 : Schéma du montage expérimental pour l'étude de l'injection en milieu poreux.

2.3. Milieu poreux

2.3.1. Préparation du milieu poreux

Le milieu poreux le plus représentatif des conditions *in situ* dans un réservoir est le milieu consolidé. Cependant, les propriétés pétrophysiques de la roche ne sont pas reproductibles d'une expérience à l'autre. Pour éviter ce problème, un milieu non consolidé a été utilisé : il s'agit d'un sable composé d'environ 99 % de dioxyde de silicium (SiO_2) et commercialisé par la société SIFRACO (référence GA 39) : il provient des carrières de la région de Fontainebleau. Sa masse volumique est d'environ $2,65 \text{ g.cm}^{-3}$ et sa granulométrie moyenne de $91 \mu\text{m}$. Ce sable a été préalablement nettoyé car il contient des impuretés telles que le fer (0,2 %) et l'alumine (0,1 %).

Le milieu poreux, appelé aussi massif, est ensuite réalisé par tassage manuel dans une cellule porte échantillon de 3 cm de diamètre et 14 cm de longueur. La cellule est munie de prises de pression équipées d'une grille en nylon de $10 \mu\text{m}$ de maille pour assurer la continuité hydraulique et éviter que le sable s'échappe dans les branches du capteur de pression. Les prises de pression sont reliées à des capteurs de pression différentielle : deux capteurs 60 mbar pour les sections 0-1 cm et 1-5 cm, deux capteurs 2500 mbar pour les sections 5-9 et 9-13 cm, un capteur de 20 bar pour l'ensemble de la cellule. Une fois tassée, la cellule est saturée sous vide avec la saumure et ensuite intégrée au montage d'injection présenté dans le paragraphe 2.2.

2.3.2. Propriétés pétrophysiques du milieu poreux

Lors de cette étude, deux expériences ont été réalisées : injection d'une solution de HPAM non dégradée et injection d'une solution de HPAM préalablement dégradée en écoulement transitoire et laminaire avec le dégradeur API présenté dans la partie 1. Deux milieux poreux composés de sable siliceux et de même propriétés pétrophysiques sont nécessaires afin d'assurer des conditions d'écoulement similaires pour les deux expériences.

Les deux milieux poreux sont alors caractérisés par :

la porosité ϕ : grandeur macroscopique des milieux poreux, définie comme le rapport du volume de vide des pores sur le volume total du milieu occupé par le matériau :

$$\phi = \frac{\text{volume des pores}}{\text{volume total}} = \frac{V_t - m / \rho}{V_t} \quad \text{Équation 43}$$

avec V_t : volume total du milieu poreux, m : sa masse et ρ : sa masse volumique.

la perméabilité k_f : elle quantifie la conductivité hydraulique d'un matériau poreux, c'est-à-dire la plus ou moins grande facilité qu'a le fluide à s'écouler en son sein. La perméabilité k_f apparaît dans la loi de Darcy (1856) exprimant la relation entre le débit Q du fluide et les pertes de charge par unité de longueur $\Delta P/L$:

$$k_f = Q \frac{\eta}{S} \frac{L}{\Delta P} \quad \text{Équation 44}$$

avec η la viscosité du fluide et S l'aire de la section de l'échantillon considéré. La perméabilité s'exprime en Darcy, noté D: 1 D = 0,987 μm^2 .

le rayon hydrodynamique de pore : ce rayon est déterminé à l'aide du modèle capillaire simple reliant le rayon hydrodynamique à la porosité ϕ et à la perméabilité k_f :

$$r_p = \alpha_c \sqrt{\frac{8k_f}{\phi}} \quad \text{Équation 45}$$

avec α_c : facteur géométrique permettant de tenir compte de la structure complexe du milieu poreux. Pour les milieux poreux non consolidé étudiés, la valeur du facteur α_c est 1,15 (Chauveteau, 1982).

L'utilisation du sable siliceux a permis d'obtenir deux milieux poreux dont les caractéristiques pétrophysiques moyennes sont : $\phi = 38 \%$, $k_f = 4,3 \text{ D}$ et $r_p = 10 \mu\text{m}$. A titre d'exemple, les propriétés pétrophysiques du milieu poreux utilisé lors de l'injection de la solution de HPAM non dégradée sont récapitulées dans le Tableau 32.

	Section 1 (0-1)	Section 2 (1-5)
Porosité ϕ (%)	37,5	37,8
k_f (D)	3,9	3,4
r_p (μm)	10,5	9,6

Tableau 32 : Propriétés pétrophysiques du milieu poreux utilisé pour l'injection de la solution de polymères non dégradée.

2.4. Protocole d'injection

Après l'étape de saturation du massif présentée en 2.3.1, le protocole d'injection comprend trois étapes :

injection initiale de la saumure : la saumure a été injectée à cinq débits différents dans l'optique de mesurer la perméabilité (k_f) de chaque section ;

injection du polymère : la solution de polymère est injectée ce qui permet de mesurer la réduction de mobilité du polymère en condition monophasique ;

injection finale de la saumure : la saumure balaie le milieu poreux afin de déplacer le polymère non-adsorbé hors du milieu poreux. Les débits imposés sont identiques à ceux utilisés lors de l'injection de polymère. La réduction de perméabilité et l'épaisseur de la couche adsorbée sont alors déterminées.

Toutes les données sont calculées à partir des capteurs de pression qui affichent la pression différentielle. Les signaux sont suivis et enregistrés sur un ordinateur par un logiciel d'acquisition. Les différentes mesures de pertes de charge sur chaque section sont utilisées pour caractériser l'injectivité du polymère à l'aide de deux grandeurs expérimentales :

réduction de mobilité : grandeur associée à une augmentation des pertes de charge lors de l'injection de polymère à débit constant dont l'expression est la suivante :

$$R_m = \frac{\Delta P_p}{\Delta P_s} \quad \text{Équation 46}$$

avec ΔP_p : pertes de charge mesurées lors de l'injection de polymère,

ΔP_s : pertes de charge mesurées lors de l'injection initiale du solvant ;

réduction de perméabilité : grandeur quantifiant la diminution de la perméabilité en raison de la présence de macromolécules retenues de façon irréversible dans le milieu poreux (adsorption du polymère sur les parois solides). Celle-ci peut être déterminée à partir de la mesure des pertes de charges ΔP_f lors de l'injection du solvant après passage de la solution polymère :

$$R_k = \frac{\Delta P}{\Delta P_{fp}} = \frac{k_{fo}}{k_{fp}} \quad \text{Équation 47}$$

avec k_{fp} : perméabilité du milieu poreux au solvant après injection du polymère,

k_{fo} : perméabilité initiale du milieu poreux au solvant,

ΔP_{fp} : pertes de charge mesurées lors de l'injection du solvant après l'injection de polymère.

Notons qu'à partir des réductions de perméabilité et mobilité, il est possible de calculer la viscosité relative apparente :

$$\mu_r^{app} = \frac{R_m}{R_k}$$

Équation 48

Par la suite, ces trois grandeurs sont utilisées dans notre étude pour étudier l'écoulement des solutions en milieux poreux et déterminer l'injectivité du HPAM dégradé ou non.

3. Ecoulement d'une solution de polyacrylamide partiellement hydrolysé (HPAM) : résultats expérimentaux

Les travaux présentés dans le paragraphe 1 ont mis en évidence l'effet de la dégradation mécanique et de l'élasticité du polymère sur son injectivité et le déplacement d'huile résiduelle en milieu poreux. Les travaux exploratoires que nous avons menés ont porté sur l'étude de l'injection d'une solution semi-diluée de HPAM dégradée ou non en conditions monophasiques : injectivité du polymère dégradé et sa propagation dans le milieu poreux. Nous étudierons l'évolution des propriétés rhéologiques à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée, de la puce EVROC®, ainsi qu'en milieu poreux.

3.1. Propriétés rhéologiques hors milieux poreux

Intéressons-nous tout d'abord aux propriétés rhéologiques hors milieu poreux d'une solution semi-diluée de HPAM $18 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ en présence de NaCl (20 g.L^{-1}), avant et après dégradation. La solution étant dégradée au seuil de dégradation, la perte de viscosité en cisaillement est de 10 %. Les deux solutions ont aussi été analysées à l'aide de la puce élongationnelle EVROC® [cf. Figure 75]. Comme précédemment [cf. Partie 2 et 3], le graphique présente deux zones distinctes :

aux faibles taux d'élongation la viscosité en élongation est constante et la perte de viscosité en élongation est égale à 10 %. Dans cette région, la viscosité en élongation est affectée avec la même intensité que celle en cisaillement ;

à partir d'un certain taux d'élongation, les pertes de charge en élongation augmentent significativement. Cet effet est beaucoup moins marqué pour la solution dégradée en raison de la diminution de la longueur des chaînes polymères provoquée par la dégradation mécanique, comme montré et discuté dans la Partie 3. Les pertes de charge en élongation de la solution dégradée ont diminué d'environ 60 % à un taux d'élongation de 250 s^{-1} , par rapport à celles observées avec la solution non dégradée.

Figure 75 : Perte de charge en fonction du taux d'élongation (puce EVROC) de solutions aqueuses de HPAM $18 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ ($c = 1,5 \text{ g.L}^{-1}$) en présence de NaCl (20 g.L^{-1}): ■ solution initiale, ● solution dégradée à $U_d = 8 \text{ m.s}^{-1}$.

Ces résultats montrent une diminution des pertes de charge en élongation due à la diminution de la taille des macromolécules, et donc à une diminution de leur élasticité.

3.2. Injection de HPAM en milieu poreux granulaire

3.2.1. Injection de la solution de HPAM non dégradée

Au cours de l'injection de la solution non dégradée, les pertes de charge sont mesurées pour chaque section en fonction de la vitesse interstitielle v_i :

$$v_i = \frac{k_f \Delta P}{\eta \phi L} \quad \text{Équation 49}$$

avec ϕ : porosité, k_f : perméabilité du milieu poreux, η : viscosité du fluide, $\Delta P/L$: pertes de charge par unité de longueur.

Comme expliqué ci-dessus, les pertes de charge permettent de déterminer les réductions moyennes de mobilité et de perméabilité sur l'ensemble du massif. La Figure 76 illustre la représentation graphique des données expérimentales obtenues lors de l'injection d'un polymère non dégradé.

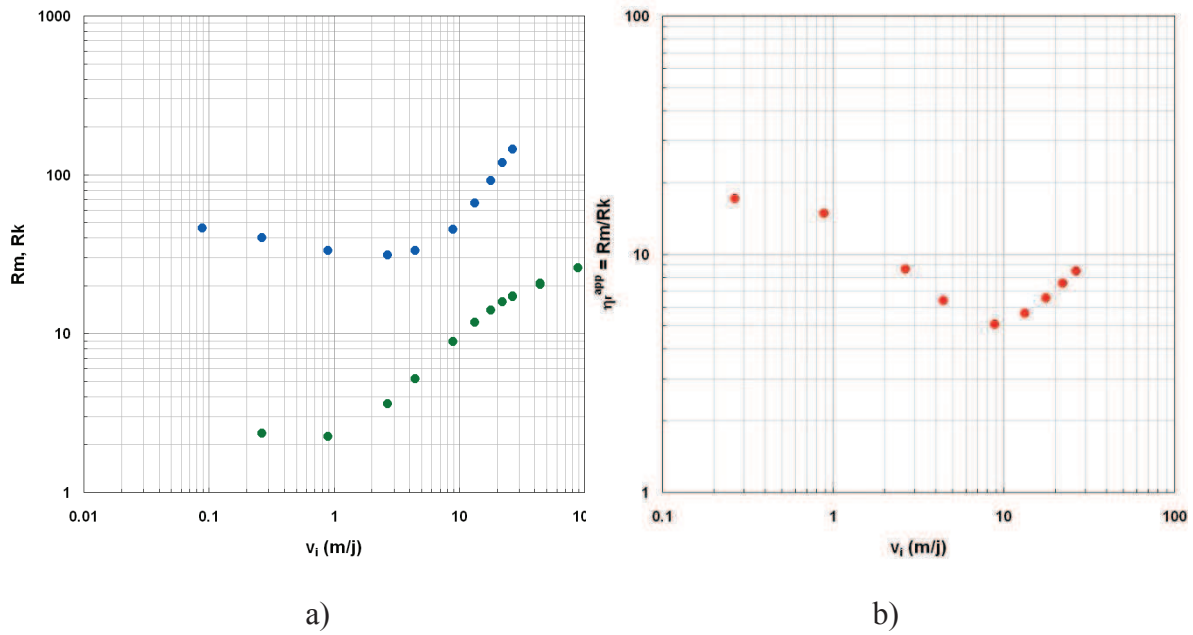


Figure 76 : Injection de la solution de HPAM 18x10⁶ g.mol⁻¹ c = 1,5 g.L⁻¹ en présence de NaCl (c = 20 g.L⁻¹) : réductions de mobilité (●), de perméabilité (●), viscosité apparente (●) en fonction de la vitesse interstitielle v_i .

La courbe d'écoulement d'une solution de HPAM 18x10⁶ g.mol⁻¹ met en évidence deux comportements [cf. Figure 76] :

aux faibles vitesses interstitielles, la viscosité diminue alors que la vitesse augmente, correspondant à un régime de comportement rhéo-fluidifiant ;

à des vitesses plus élevées, caractéristiques des vitesses observées à la sortie du puits d'injection et à l'entrée du réservoir, les propriétés en élongation augmentent. Ce phénomène, comme dans le cas des observations obtenues avec la puce EVROC® est indirectement lié à l'élasticité du polymère [cf. paragraphe 3.1].

Le profil de la réduction de perméabilité en fonction de la vitesse permet d'étudier la couche d'adsorption due à la fixation de certaines macromolécules sur la paroi des pores. Il est possible d'en déduire l'épaisseur de la couche de polymère adsorbée (Zitha, 1994) :

$$\varepsilon_h = r_p (1 - R_k^{-1/4}) \quad \text{Équation 50}$$

avec r_p : rayon hydrodynamique du pore, R_k : réduction de la perméabilité au plateau newtonien. Dans les conditions expérimentales de l'étude, on a $r_p = 10 \mu\text{m}$ et $R_k = 2$, l'épaisseur de la couche adsorbée est alors estimée à 1,6 μm .

La Figure 76 montre aussi que le polymère non dégradé s'adsorbe sur le milieu poreux. La réduction de perméabilité (R_k) engendrée augmente avec le débit d'eau. Ce résultat classique est dû au changement de conformation des chaînes adsorbées : sous l'effet du débit d'eau élevé, les macromolécules s'étirent et perturbent fortement l'écoulement dans le milieu poreux.

3.2.2. Injection de la solution de HPAM dégradée

Pour étudier l'injection d'une solution de polymère préalablement dégradée, il faut éviter que cette solution subisse une seconde dégradation dans le massif. Pour vérifier que c'est bien le cas, nous avons mesuré la viscosité en cisaillement avant et après injection dans le milieu poreux non consolidé [cf. Figure 77]. La viscosité en cisaillement reste identique quel que soit le gradient de vitesse imposé. La solution de polymère ne subissant pas de dégradation mécanique lors de son passage dans ce milieu poreux, il est alors possible de déterminer les conséquences de la dégradation mécanique subie par une solution de HPAM $18 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ sur son écoulement en milieu poreux. Cette étude a été faite au débit le plus élevé accessible expérimentalement.

Figure 77 : Courbe d'écoulement d'une solution de HPAM ($c = 1,5 \text{ g.L}^{-1}$) en présence de NaCl (20 g.L^{-1}) déterminé par rhéomètre à contrainte rotatif ($T = 30^\circ\text{C}$): ■ solution initiale, ● solution après passage dans un milieu poreux non consolidé à une vitesse de 28 m/j.

Une solution de HPAM ($c = 1,5 \text{ g.L}^{-1}$) en présence de NaCl (20 g.mol^{-1}) dégradée en écoulement laminaire en contraction brusque a été injectée dans les mêmes conditions que la solution non dégradée (massif de même caractéristiques pétrophysiques et vitesses d'injection identiques). Les réductions de mobilité et de perméabilité ainsi que la viscosité apparente sont déterminées expérimentalement en fonction de la vitesse d'injection [cf. Figure 78].

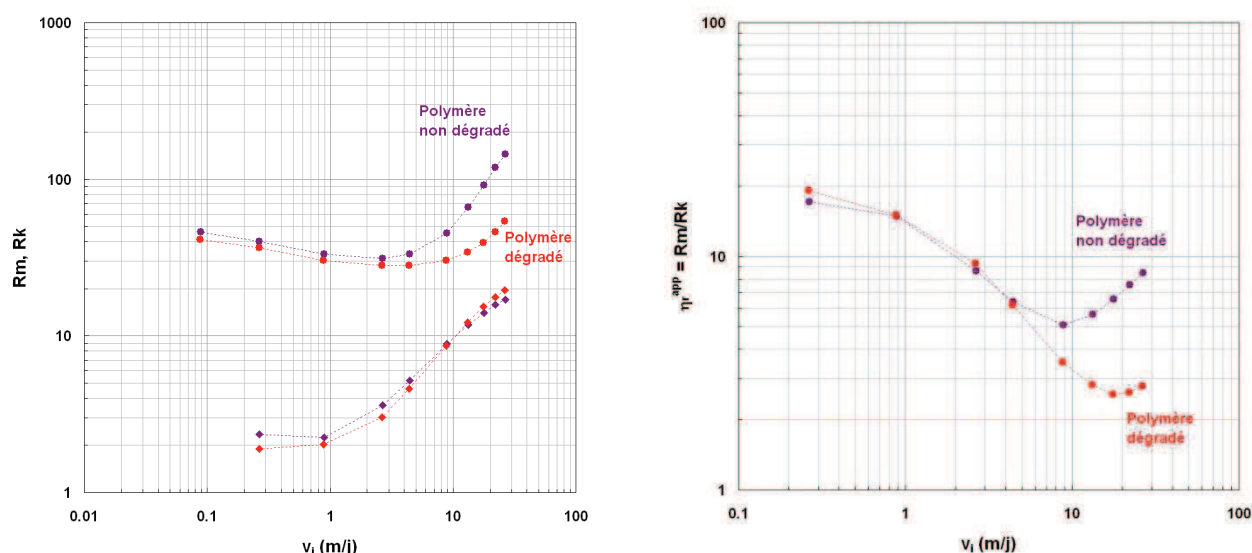


Figure 78 : Injection de la solution de HPAM $18 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ $c = 1,5 \text{ g.L}^{-1}$ en présence de NaCl ($c = 20 \text{ g.L}^{-1}$) : réductions de mobilité, de perméabilité, viscosité apparente en fonction de la vitesse d'injection v_i : • polymère non dégradé, • polymère dégradé au seuil de dégradation.

Aux vitesses faibles, la dégradation mécanique affecte peu la viscosité apparente et la réduction de mobilité. Malgré la dégradation mécanique, la viscosité de la solution de HPAM reste élevée.

Aux vitesses d'injection élevées, on note une diminution significative de la viscosité apparente. A titre d'exemple, pour une vitesse d'injection de 30 m/j, la viscosité apparente de la solution dégradée est trois fois inférieure à celle de la solution initiale. Ceci va permettre lors de l'injection du polymère d'appliquer des pressions plus faibles à condition que le polymère soit préalablement dégradé. Ainsi, la dégradation mécanique améliore l'injectivité du HPAM en milieu poreux non consolidé. Ces résultats sont en accord avec les travaux cités dans le paragraphe 1.

A ce stade de l'étude, nous pouvons souligner que le comportement de la solution dégradée est en adéquation avec les propriétés rhéologiques obtenues en rhéométrie : aux faibles taux de déformation, la dégradation mécanique n'affecte pas ou peu la viscosité alors qu'aux forts taux de déformation, l'effet sur les propriétés rhéologiques est beaucoup plus marqué.

En ce qui concerne la couche adsorbée de la solution de polymère dégradée, la Figure 78 montre que la réduction de perméabilité (R_k) est identique à celle obtenue pour la solution initiale non dégradée. Ces résultats semblent indiquer que la population des chaînes adsorbées est identique dans les deux cas. Ceci conforte l'idée que les chaînes de fortes masses s'adsorbent de façon préférentielle (Chauveteau et Sorbie, 1991).

4. Conclusion

La comparaison de l'écoulement en milieu poreux modèle de solution de polymères intacte et légèrement dégradée (c'est-à-dire seuil de dégradation) a montré que malgré une viscosité en cisaillement très proche, leur réponse à fort débit, était très différente, avec une réduction de mobilité beaucoup moins marquée pour la solution dégradée. Ces résultats sont dus aux fortes variations des propriétés rhéologiques mises en évidence dans la Partie 3. Ils confirment l'impact positif de la dégradation mécanique sur l'injectivité aux abords d'un puits. En ce qui concerne la couche adsorbée, aucune différence en revanche n'a été décelée. Ces essais vont être complétés par l'étude :

de l'écoulement de ces mêmes solutions dans des milieux de différentes perméabilités ;

d'écoulements diphasiques (huile/solution de polymère) : la saturation du milieu poreux en huile permettra de connaître l'impact de la dégradation mécanique d'une solution de polymère dégradée sur la récupération d'huile.

Conclusions et perspectives

Les travaux réalisés au cours de cette thèse avaient pour objectif d'identifier l'origine de la dégradation mécanique et de comprendre son impact sur la récupération assistée des hydrocarbures.

Il a été ainsi montré que la coupure des liaisons macromoléculaires était provoquée par les sollicitations élongationnelles auxquelles les polymères sont soumis lors du passage d'une contraction mais également lors d'un écoulement inertiel au sein d'une géométrie simple de conduite ou de Couette. Ces conditions peuvent être rencontrées en opérations EOR respectivement aux abords ou au sein du puits projecteur.

Le principal paramètre gouvernant la sensibilité d'un polymère à la dégradation mécanique est sa masse molaire. Plus elle est élevée et plus il sera aisé de dégrader mécaniquement la chaîne macromoléculaire. En s'appuyant sur la littérature, nous avons néanmoins constaté que la dégradation mécanique dépendait du régime de concentration. Ceci nous a conduit à étudier l'influence de la dégradation mécanique d'une solution diluée de polymères puis d'une solution semi-diluée en écoulement élongationnel transitoire. Pour cela, nous nous sommes intéressés au seuil de dégradation mécanique d'un polymère modèle, le poly(oxyde d'éthylène) et d'un polyacrylamide partiellement hydrolysé utilisé sur champ.

Pour une solution diluée, conformément aux résultats présentés dans la bibliographie, nous avons montré que la dépendance en masse de la vitesse caractéristique du seuil de dégradation mécanique suivait une loi de puissance du type $U_d \approx M_w^{-k}$ avec $k = 1$. Cet exposant est valable aussi bien en écoulement inertiel que laminaire et met en évidence que la dégradation mécanique affecte les masses molaires élevées. Ceci s'explique par le fait que le scénario de scission est identique quel que soit le régime d'écoulement : les macromolécules sont partiellement étirées avant de se scinder en leur milieu. Les résultats de chromatographie d'exclusion stérique couplée à la diffusion de la lumière confirment que les macromolécules de plus fortes masses molaires sont principalement affectées par la dégradation mécanique. Il a été aussi mis en évidence que la dégradation mécanique en écoulement transitoire (contraction brusque) dépendait de la qualité de solvant : la dégradation mécanique est favorisée en mauvais solvant.

Contrairement aux solutions diluées, les solutions semi-diluées obéissent à des lois de dégradation $U_d \approx M_w^{-k}$ différentes : $k = 3$ en écoulement laminaire et $k = 1$ en écoulement inertiel ce qui suggère que le mécanisme de dégradation est différent selon le régime d'écoulement. Il a été aussi mis évidence qu'à densité d'enchevêtrement constante, la dépendance en masse de la vitesse U_d est faible en écoulement laminaire : il semblerait qu'en écoulement laminaire, les points d'enchevêtrements jouent un rôle majeur dans le mécanisme de scission des chaînes. En écoulement laminaire, les chaînes restent enchevêtrées lors de la dégradation et la scission semble être aléatoire. En revanche, en écoulement inertiel, les chaînes se désenchevêtrent, la dégradation mécanique affecte préférentiellement les plus fortes masses molaires et la scission a lieu en milieu de chaîne. Ces scissions affectent beaucoup plus les propriétés en élongation que la viscosité en cisaillement. D'autres paramètres tels que l'influence de la qualité de solvant ou la salinité pour le HPAM restent à explorer. Il serait aussi intéressant de consolider les conclusions formulées pour expliquer le mécanisme de scission en utilisant un autre polymère flexible que le poly(oxyde d'éthylène).

Pour les solutions diluées et semi-diluées, la diminution des propriétés en élongation du polymère peut altérer son efficacité lors de son utilisation en récupération assistée du pétrole. Ceci nous a conduits à nous intéresser à l'injection d'une solution de polymères préalablement dégradée en milieu poreux non consolidé. Les premiers résultats ont été obtenus en conditions monophasiques avec un milieu poreux modèle et montrent que la dégradation mécanique améliore l'injectivité du polymère à hauts débits.

Dans la continuité de ce travail, nous suggérons d'étudier :

le seuil de dégradation mécanique d'un polymère en présence de tensioactifs : ce point permettra d'étudier la dégradation mécanique rencontrée lors de l'utilisation de la méthode ASP (*Alkali/Surfactant/Polymer*), autre procédé chimique utilisé en récupération assistée du pétrole et consistant à injecter successivement des bouchons de tensioactifs et alcalins puis de polymères ;

l'influence de la perméabilité du milieu poreux : la brève revue bibliographique sur l'injection du polymère en milieu poreux a montré l'impact de la perméabilité sur la dégradation mécanique. Il paraît alors important de réaliser les expériences présentées dans la Partie 4 avec des milieux poreux de différentes perméabilités ;

des niveaux de dégradation au-delà du seuil : par la suite, il serait intéressant de réaliser la présente étude avec des conditions de dégradation plus intenses.

Références

- Barreau, P., Modification des Propriétés Rhéologiques d'un Milieu Poreux en présence d'une couche de Polymère Adsorbé : Etudes Expérimentale et Numérique, thèse, Ecole Nationale des Arts et Métiers, **1996**.
- Binding, D. M., An Approximate Analysis For contraction and Converging Flows, *Journal of Non-Newtonian Fluids Mechanics*, 27, 173-189, **1988**.
- Bossard, F., El Kissi, N., D'Apréa, A., Alloin, F., Sanchez, J. Y., et Dufresne, A., Influence of dispersion procedure on rheological properties of aqueous solutions of high molecular weight PEO, *Rheologica Acta*, 49, 529-540, **2010**.
- Brandrup, E. H. and McDowell, W., *Polymer Handbook*, Wiley, New York, **1975**.
- Buchholz, B. A., Zahn, J. M., Kenward, M., Slater, G. W., et Barron, A. E., Flow-induced chain scission as a physical route to narrowly distributed, high molar mass polymers, *Polymer*, 45, 1223-1234, **2004**.
- Carrington, S. P., Tatham, J. P., Odell, J. A., et Saez, A. E., Macromolecular Dynamics in Extensional Flows .1. Birefringence and Viscometry, *Polymer*, 38, 4151-4164, **1997**.
- Chauveteau, G., Sorbie, K.S., Chapter 2: Mobility Control by Polymers, *Basic Concepts in Enhanced Oil Recovery Processes. Critical reviews in Applied Chemistry Volume 33*, Edited by M. Bavière, Elsevier Science Publishers LTD, London, **1991**.
- Chauveteau, G., Rodlike Polymer-Solution Flow Through Fine Pores - Influence of Pore-Size on Rheological Behavior, *Journal of Rheology*, 26, 111-142, **1982**.
- Chevalier, C., Ecoulements Elongationnels de Solutions Diluées de Polymère, thèse, Université Pierre et Marie Curie Paris 6, **2009**.
- Choi, H. J., Lim, S. T., Lai, P. Y., et Chan, C. K., Turbulent drag reduction and degradation of DNA, *Physical Review Letters*, 89, **2002**.
- Clay, J. D. et Koelling, K. W., Molecular Degradation of Concentrated Polystyrene Solutions in a Fast Transient Extensional Flow, *Polymer Engineering and Science*, 37, 789-800, **1997**.
- Cogswell, F. N., Converging Flow of Polymer Melts in Extrusion Dies, *Polymer Engineering and Science*, 12, 64-73, **1972**.
- Communication E&P Total, EOR Augmenter La Récupération, *Collection Savoir - Faire*, **2009**.
- Covis, R., Synthèse de Polysaccharides Amphiphiles à partir de Dextrane et Application à la Stabilisation d'Emulsions Directes et Inverses, thèse, Institut National de Lorraine, **2011**.
- Cross, M.M., Rheology of non-Newtonian Fluids: a New Equation for Pseudoplastic Systems, *Journal of Colloid Science*, 20, 5, 417-437, **1965**.

- Demin, W., Jiecheng, C., Qingyan, G., Qun, L., Fuming, C., Viscous-Elastic Polymer Can Increase Microscale Displacement Efficiency in Cores, *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, SPE 63227, **2000**.
- Doi, S. et Edwards, S.F., *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford University Press, Oxford, **1988**.
- Dormidontova, E. E., Role of competitive PEO-water and water-water hydrogen bonding in aqueous solution PEO behavior, *Macromolecules*, 35, 987-1001, **2002**.
- Duval, M. et Sarazin, D., Properties of PEO in dilute solution under stirring, *Macromolecules*, 36, 1318-1323, **2003**.
- Flory, P., *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, Interscience Publishers, New York, **1969**.
- Frenkel, J., Orientation and Rupture of linear Macromolecules in Dilute Solutions under the Influence of Viscous Flow, *Acta Physicochimica URSS*, 19, 51-76, **1944**.
- Gennes (De), P.-G., Coil-stretch Transition of Dilute Flexible Polymers under Ultrahigh Velocity Gradients, *The Journal of Chemical Physics*, 60, 5030-5042, **1974**.
- Gennes (De), P.-G., *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, New York, **1979**.
- Ghoniem, S., Chauveteau, G., Moan, M., et Wolff, C., Mechanical Degradation of Semi-Dilute Polymer-Solutions in Laminar Flows, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 59, 450-454, **1981**.
- Gogarty, W. E., Mobility Control with Polymer Solutions, *Journal of Petroleum Technology*, 7, 161-173, **1967**.
- Guyon, E., Hulin, J.-P., Petit, L., *Hydrodynamique Physique*, Savoirs Actuels, EDP Sciences / CNRS Editions, Paris, **2001**.
- Hong, C., Zhang, K., Choi, H., et Yoon, S., Mechanical degradation of polysaccharide guar gum under turbulent flow, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16, 178-180, **2010**.
- Horn, A. F. et Merrill, E. W., Extensional Flow-Induced Chain Scission of Macromolecules in Dilute-Solution - Effect of Solvent Power in A Mixed-Solvent System, *Polymer Communications*, 28, 172-173, **1987**.
- Horn, A. J. et Merrill, E. W., Midpoint Scission of Macromolecules in Dilute Solution in Turbulent Flow, *Nature*, 312, 140-141, **1984**.
- Hsieh, C. C., Park, S. J., et Larson, R. G., Brownian dynamics modeling of flow-induced birefringence and chain scission in dilute polymer solutions in a planar cross-slot flow, *Macromolecules*, 38, 1456-1468, **2005**.
- Huggins, M. L., The Viscosity of Dilute Solutions of Long-chain molecules IV. Dependence on Concentration, *Journal of the American Chemical Society*, 64, 2716-2718, **1942**.

- Huifen, X., Demin, W., Junzheng, W., Fanshun, K., Elasticity of HPAM Solutions Increases Displacement under Mixed Wettability Conditions, *SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition*, SPE 88456, **2004**.
- Hunkeler, D., Nguyen, T. Q., et Kausch, H. H., Polymer Solutions under Elongational Flow .1. Birefringence Characterization of Transient and Stagnation Point Elongational Flows, *Polymer*, 37, 4257-4269, **1996**.
- Islam, M. T., Vanapalli, S. A., et Solomon, M. J., Inertial Effects on Polymer Chain scission in Planar Elongational Cross-slot Flow, *Macromolecules*, 37, 1023-1030, **2004**.
- Jiang, H., Wu, W., Demin, W., Zeng, Y., Zhao, S., Nie, J., *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, SPE 115315, **2008**.
- Johnson, W. R. et Price, C. C., Shear Degradation of Vinyl Polymers in Dilute Solution by High-Speed Stirring, *Journal of Polymer Science*, 45, 217-225, **1960**.
- Keller, A., Muller, A. J., et Odell, J. A., Entanglements in Semi-dilute Solutions as Revealed by Elongational Flow Studies, *Progress in Colloid & Polymer Science*, 75, 179-200, **1987**.
- Keller, A. et Odell, J. A., The Extensibility of Macromolecules in Solution - A New Focus for Macromolecular Science, *Colloid and Polymer Science*, 263, 181-201, **1985**.
- Knudsen, K. D., Cifre, J. G. H., et De LaTorre, J. G., Conformation and Fracture of Polystyrene Chains in Extensional Flow Studied by Numerical Simulation, *Macromolecules*, 29, 3603-3610, **1996**.
- Knudsen, K. D., Cifre, J. G. H., et De LaTorre, J. G., Fracture of Flexible Polymer Chains in Dilute Solution under Transient Extensional Flow, *Colloid and Polymer Science*, 275, 1001-1009, **1997**.
- Kotliar, K. M., Evaluation of Molecular Weight Averages Resulting from Random Crosslinking and Chain Scission Processes, *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, 1, 3175-3182, **1963**.
- Lim, S. T., Hong, C. H., et Choi, H. J., DNA Dynamics under Turbulent Flow, *Macromolecules Symposia*, 249 - 250, 472-477, **2007**.
- Lovell, P. A., Dilute Solution Viscosimetry, Pergamon Press, 173-198, **1990**.
- Marle, C. M., Chapter 1: Oil Entrapment and mobilization, *Basic Concepts in Enhanced Oil Recovery Processes. Critical reviews in Applied Chemistry Volume 33*, Edited by M. Bavière, Elsevier Science Publishers LTD, London, **1991**.
- Merill, E. W. et Horn, A. J., Scission of Macromolecules in Dilute Solution : Extensional and Turbulent Flows, *Polymer Communications*, 25, 144-146, **1983**.
- Moan, M., Chauveteau, G., et Ghoniem, S., Entrance Effect in Capillary Flow of Dilute and Semi-dilute Polymer Solutions, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 5, 463-474, **1979**.
- Moan, M. et Omari, A., Molecular Analysis of the Mechanical Degradation of Polymer Solution Through a Porous Medium, *Polymer Degradation and Stability*, 35, 277-281, **1992**.

- Moussa, T. et Tiu, C., Factors Affecting Polymer Degradation in Turbulent Pipe-Flow, *Chemical Engineering Science*, 49, 1681-1692, **1994**.
- Moussa, T., Tiu, C., et Sridhar, T., Effect of Solvent on Polymer Degradation in Turbulent-Flow, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 48, 261-284, **1993**.
- Muller, A. J., Odell, J. A., et Carrington, S., Degradation of Semidilute Polymer-Solutions in Elongational Flows, *Polymer*, 33, 2598-2604, **1992**.
- Muthukumar, M. et Freed, K. F., Huggins Coefficient for Polymer Solutions with Excluded Volume, *Macromolecules*, 10, 899-906, **1977**.
- Nakano, A. et Minoura, Y., Effects of Solvent and Concentration on Scission of Polymers with High-Speed Stirring, *Journal of Applied Polymer Science*, 19, 2119-2130, **1975a**.
- Nakano, A. et Minoura, Y., Relationship between Hyrdodynamic Volume and the Scission of Polymer Chains by High-speed Stirring in Several Solvents, *Macromolecules*, 8, 677-1975b.
- Needham, R. B. et Doe, P. H., Polymer Flooding Review, *Journal of Petroleum Technology*, 1503-1507, **1987**.
- Nghe, P., Ecoulements de Fluides Complexes en Géométrie Microfluidiques, thèse, Université Pierre et Marie Curie, **2009**.
- Nghe, P., Tabeling, P., et Ajdari, A., Flow-induced polymer degradation probed by a high throughput microfluidic set-up, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 165, 313-322, **2010**.
- Nguyen, T. Q., Dynamics of Flexible Polymer Chains in Elongational flow, *Chimia*, 55, 147-154, **2001**.
- Nguyen, T. Q. et Kausch, H. H., Degradation of A Polymer-Solution in Transient Elongational Flow - Effect of Temperature, *Colloid and Polymer Science*, 264, 764-772, **1986**.
- Nguyen, T. Q. et Kausch, H. H., Chain Scission in Transient Extensional Flow Kinetics and Molecular-Weight Dependence, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 30, 125-140, **1988**.
- Nguyen, T. Q. et Kausch, H. H., Effects of Solvent Viscosity on Polystyrene Degradation in Transient Elongational Flow, *Macromolecules*, 23, 5137-5145, **1990**.
- Nguyen, T. Q. et Kausch, H. H., Influence of Nozzle Geometry on Polystyrene Degradation in Convergent Flow, *Colloid & Polymer Science*, 269, 1099-1110, **1991**.
- Nguyen, T. Q. et Kausch, H. H., Chain Extension and Degradation in Convergent Flow, *Polymer*, 33, 2611-2621, **1992**.
- Nguyen, T. Q., Liang, O. Z., et Kausch, H. H., Kinetics of Ultrasonic and Transient Elongational Flow Degradation: A Comparative Study, *Polymer*, 38, 3783-3793, **1997**.

- Nguyen, T. Q., Yu, G., et Kausch, H. H., Birefringence of a Polystyrene Solutions in Elongational Flow : Effects of Molecular Weight and Solvent Quality, *Macromolecules*, 28, 4851-4860, **1995**.
- Noik C., Delaplace P., et Muller G., Physico-chemical Characteristics of Polyacrylamide Solutions after Mechanical Degrdaton through a Porous Medium, *International Oilfield Chemistry Symposium Proceedings*, SPE 28954, 93-100, **1995**.
- Odell, J. A. et Keller, A., Flow-Induced Chain Fracture of Isolated Linear Macromolecules in Solution, *Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics*, 24, 1889-1916, **1986**.
- Odell, J. A., Keller, A., et Rabin, Y., Flow-Induced Scission of Isolated Macromolecules, *Journal of Chemical Physics*, 88, 4022-4028, **1988**.
- Odell, J. A., Muller, A. J., Narh, K. A., et Keller, A., Degradation of Polymer-Solutions in Extensional Flows, *Macromolecules*, 23, 3092-3103, **1990**.
- Patterson, G. K., Hershey, H. C., Green, C. D., et Zakin, J. L., Effect of Degradation by Pumping on Normal Stresses in Polysobutylene Solutions, *Transactions of the Society of Rheology*, 10, 489-500, **1966**.
- Pipe, C. J., Quantitative Evaluation of the Pressure Drop in Planar Hyberbolic Contraction-Expansions, *AERC*, **2007**.
- Pipe, C. J. et McKinley, G. H., Microfluidic rheometry, *Mechanics Research Communications*, 36, 110-120, **2009**.
- Pye, D. J., Improved Secondary Recovery by Control of Water Mobility, *Journal of Petroleum Technology*, 16, 911-916, **1964**.
- Reynolds, O., An Experimental Investigation of the Circumstances Which Determine Whether the Motion of Water Shall Be Direct or Sinuous, and of the Law of Resistance in Parallel Channels, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 174, 935-982, **1883**.
- Reynolds, O., On the Dynamical Theory of Incompressible Viscous Fluids and the Determination of the Criterion, *Proceedings: Mathematical and Physical Sciences*, 451, 5-47, **1895**.
- Rodriguez, F. et Winding, C. C, Mechanical Degradation pf Polyisobutylene Solutions, *Industrial and Engineering Chemistry*, 51, 1281-1284, **1959**.
- Seright, R.S., The Effects of Mechanical Degradation and Viscoelastic Behavior on Injectivity of Polyacrylamide Solutions, *SPE Journal*, 23, 3, 475-485, **1983**.
- Sim, H. G., Khomami, B., et Sureshkumar, R., Flow-induced Chain Scission in Dilute Polymer Solutions: Algorithm Development and Results for Scission Dynamics in Elongational Flow, *Journal of Rheology*, 51, 1223-1251, **2007**.
- Shuler, P.J., Kuehne,D.L., Uhl, J.T., Walup Jr., G.W., Improving Polymer Injectivity at West Coyote Field, California, *SPE Reservoir Engineering*, 2, 3, 271-280, **1987**.
- Sorbie, K. S., *Polymer-Improved Oil Recovery*, Blackie and Son Ltd, Glasgow, **1991**.

- Southwick, J. G. et Manke, C. W., Molecular Degradation, Injectivity, and Elastic Properties of Polymer Solutions, *SPE Reservoir Engineering*, 3, 1193-1201, **1988**.
- Thomas, S., Enhanced Oil Recovery - An Overview, *OGST - Revue de l'IFP Energies Nouvelles*, 63, 9-19, **2008**.
- Trouton, F. T., On the Coefficient of Viscous Traction and its Relation to That of Viscosity, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 77, 426-440, **1906**.
- Van Wazer, J. R., Lyons, J. W., Kim, K. Y., and Colwell, R. E., *Viscosity and Flow Measurement : a Laboratory Handbook of Rheology*, Wiley, **1963**.
- Vanapalli, S. A., Islam, M. T., et Solomon, M. J., Scission-induced Bounds on Maximum Polymer Drag Reduction in Turbulent Flow, *Physics of Fluids*, 17, **2005**.
- Vazquez, M., Schmalzing, D., Matsudaira, P., Ehrlich, D., et McKinley, G., Shear-induced Degradation of Linear Polyacrylamide Solutions during Pre-electrophoretic loading, *Analytical Chemistry*, 73, 3035-3044, **2001**.
- Woodley, D. M., Dam, C., Lam, H., LeCave, M., Devanand, K., et Selser, J. C., Draining and Long-Ranged Interactions in the Poly(ethylene oxide) / Water Good Solvent System, *Macromolecules*, 25, 5283-5286, **1992**.
- Zaitoun, A., Makakou, P., Blin, N., Al-Maamari, R. S., Abdel-Goad, M., et Al-Sharji, H. H., Shear stability of EOR Polymers, *SPE 14113*, 1-7, **2011**.
- Zakin J.L. et Hunston, D. L., Effects of Solvent Nature on the Mechanical Degradation of High Polymer Solutions, *Journal of Applied Polymer Science*, 22, 1763-1766, **1978**.
- Zeng, W., Du, Y., Xue, Y., et Firsch, H. L., Mark - Houwink - Staudinger - Sakurada Constants, Springer, 305-318, **2006**.
- Zimm, B. H., The Scattering of Light and the Radial Distribution Function of High Polymer Solutions, *The Journal of Chemicals Physics*, 16, 1093-1099, **1948**.
- Zitha, P., Ecoulements Non Stationnaires de Polymères Hydrosolubles dans les Milieux Poreux, thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris, **1994**.

Communications

Publications

Mechanical degradation onset of polyethylene oxide used as hydrosoluble model polymer for enhanced oil recovery, A. Dupas, I. Hénaut, J.-F. Argillier and T. Aubry, Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles, accepté en Juin 2012.

Communications orales

Mechanical degradation onset of hydrosoluble flexible polymer for enhanced oil recovery, A. Dupas, I. Hénaut, C. Rihouey, D. Le Cerf, L. Picton, J.-F. Argillier, T. Aubry, International Conference on Colloids and Complex Fluids: Challenges and Opportunities, 17 - 19 Octobre 2012, Rueil Malmaison (France).

Mechanical degradation onset of polyethylene oxide: impact on shear and extensional viscosities, A. Dupas, I. Hénaut, J.-F. Argillier et T. Aubry, ICR 2012, the XVIth International Congress of Rheology, 5-10 Août 2012, Lisbonne (Portugal).

Dégradation mécanique des solutions de polymères en récupération assistée du pétrole, A. Dupas, I. Hénaut, J.-F. Argillier et T. Aubry, GFR 2011, 46ieme Congrès Annuel du Groupe Français de Rhéologie « Rhéologie et Génie des Procédés et des Produits », 10-19 Octobre 2011, Nancy (France).

Mechanical degradation of polyethylene oxide : impact on shear and extensional properties, A. Dupas, I. Hénaut, J.-F. Argillier et T. Aubry, AERC 2011, the 6th Annual European Rheology Conference, 10 - 14 Mai 2011, Suzdal (Russie).